

**Zum Mechanismus
der Chelatbildung am Beispiel der Nickelsalze
aliphatischer Dicarbonsäuren**

von
Ulrich Nickel
aus
Breslau

**Zum Mechanismus
der Chelatbildung am Beispiel der Nickelsalze
aliphatischer Dicarbonsäuren**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Ulrich Nickel

aus

Breslau

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29. 5. 1969

Dekan: Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1966 bis Februar 1969 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jaenicke durchgeführt. Ihm danke ich an dieser Stelle für das interessante Thema, für wertvolle Diskussionen und für das ausgezeichnete Arbeitsverhältnis. Den Mitarbeitern des Instituts, besonders Herrn Dr. H. Hoffmann und Herrn Diplom-Chemiker F. Dickert, danke ich für viele anregende Diskussionen.

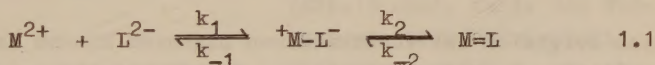
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	5
2.	Relaxation und Drucksprungmethode	7
3.	Mechanismen und die zugehörigen Ausdrücke für τ	10
4.	Auswerteverfahren	15
4.1	Systeme mit einer Relaxationszeit	15
4.2	Systeme mit zwei Relaxationszeiten	16
4.3	Amplitudenverhältnis	17
5.	Potentiometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten	18
5.1	Ermittlung der Säurekonstanten	19
5.2	Ermittlung der Nickelkomplexbilanzen	20
5.3	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten	21
5.4	Meßergebnisse	23
6.	Meßergebnisse an der Drucksprungapparatur und Auswertung	23
6.1	Nickelkomplexe der Bernsteinsäuren	24
6.2	Nickelkomplexe der Malonsäuren	30
6.2.1	Einfache Chelatbildung	38
6.2.2	Bildung höherer Komplexe	49
6.3	Fehlerabschätzung	52
6.4	Kritik der Auswertung	53
7.	Diskussion	54
7.1	Chelatbildung bei den Nickelsalzen substituierter Malonsäuren	54
7.2	Chelatbildung bei den Nickelsalzen substituierter Bernsteinsäuren	63
7.3	Bildung höherer Komplexe	64
8.	Experimentelles	65
8.1	Beschreibung der Apparatur	65
8.2	Herstellung der Lösungen	66
8.3	Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven	66
9.	Zusammenfassung	69

1. Einleitung und Problemstellung

Die Bildung von Metallkomplexen in wäßriger Lösung kann als Ligandenaustausch betrachtet werden, da das freie Kation immer in hydratisierter Form vorliegt. Mit Hilfe von Relaxationsverfahren konnte M. Eigen nachweisen, daß dabei der Austritt eines Wassermoleküls aus der inneren Hydrathülle des Metallions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (1). Die zugehörige Geschwindigkeitskonstante k_1 ist demnach für ein gegebenes Kation weitgehend unabhängig von der Art des eintretenden Liganden, so daß allein die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} die Stabilität des Komplexes bestimmt. Diese Annahme wurde in zahlreichen Publikationen bestätigt (2)(3).

Tritt dagegen ein Ligand ein, der zwei Wassermoleküle aus der inneren Hydrathülle des Kations verdrängen kann, so wird die Stabilität des sich bildenden Chelats auch von der Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_{-2} abhängen (Gl.1.1).



Bisher wurde meist angenommen, daß $k_2 \gg k_1$ ist und daß die Konzentration der "offenen Form" ${}^+M-L^-$ vernachlässigbar klein gegenüber der des Chelats $M=L$ ist (4)(5)(6)(7). Aus den allein meßbaren Bruttogeschwindigkeitskonstanten können dann maximal zwei der vier Geschwindigkeitskonstanten der Gleichung 1.1 berechnet werden.

Die Bestimmung aller Geschwindigkeitskonstanten sollte jedoch immer dann möglich sein, wenn die Konzentration der offenen Form mit der des Chelats vergleichbar ist und wenn die einzelnen Teilschritte zeitlich deutlich getrennt abtaufen. Während die erste Bedingung immer dann erfüllt sein wird, wenn schwache Chelatbildner als Liganden fungieren, läßt sich die zweite Bedingung a priori kaum vorhersagen.

Es muß vielmehr an geeigneten Komplexen experimentell geprüft werden, ob und inwieweit eine kinetische Analyse durchführbar ist. Gelingt es, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, ist auch eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Teilschritte, insbesondere der Chelatbildungskonstante möglich.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden in der vorliegenden Arbeit die Nickelsalze aliphatischer Dicarbonsäuren untersucht. Das Dicarboxylation schien für eine derartige Untersuchung besonders gut geeignet, da es je nach Länge der Kohlenstoffkette und Art der Substitution sehr verschieden starke Komplexe bzw. Chelate mit zweiwertigen Metallionen bildet (8). Es war zu erwarten, daß die Chelatbildungskonstante zwischen 0 (nur offene Form, also Zwitterion) und >100 (fünfgliedriger Oxalatrium) variiert (9) und daß dementsprechend auch die Geschwindigkeitskonstanten variieren, so daß beide oben angeführten Bedingungen für das Auftreten getrennter Reaktionen wenigstens bei einigen Komplexen dieser Art erfüllt sein müßten.

Durch Vergleich der verschiedenen Liganden können dann Rückschlüsse auf den Mechanismus der Chelatbildung gezogen werden. Bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten kann außerdem anhand der Aktivierungsentropie der Substituenteneinfluß auf die Chelatstabilität ermittelt werden.

Derartige Untersuchungen stellen hohe Anforderungen an die Meßgenauigkeit. Aus diesem Grund wurde von den derzeit zur Verfügung stehenden Relaxationsverfahren die Drucksprungmethode gewählt, die sich durch verhältnismäßig einfachen apparativen Aufbau und durch sehr gute Meßkurven auszeichnet (10). Da aber mit der Drucksprungapparatur nur relativ langsame Ionenreaktionen gemessen werden können, wurde als Kation das zweiwertige Nickelion verwendet, dessen Wasseraustausch aufgrund der hohen

Kristallfeldstabilisierung bei 25 °C nur mit etwa $2 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ erfolgt (11). Prinzipiell sollte aber die Untersuchung anderer Kationen zu ähnlichen Ergebnissen führen.

2. Relaxation und Drucksprungmethode

Sehr schnelle Reaktionen lassen sich gewöhnlich nicht mehr durch Mischen der Reaktionspartner und zeitliche Verfolgung des Reaktionsablaufs untersuchen, da die Mischzeit erheblich größer ist als die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit. Derartige Untersuchungen werden daher meist mit Relaxationsverfahren durchgeführt, bei denen im Gegensatz zu den Mischverfahren im Anfangszustand nicht die isolierten Reaktionspartner sondern das bereits im dynamischen Gleichgewicht befindliche System vorliegt (12). Durch eine geeignete äußere Störung, wie Temperatur- oder Druckänderung, wird entweder die Gleichgewichtslage sehr rasch geringfügig verändert und die Einstellung des neuen Gleichgewichts zeitlich verfolgt

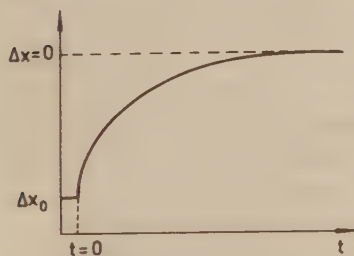


Abb.1

(Abb.1) oder, falls die Störung wie beim Ultraschall periodisch erfolgt, die Absorption als Funktion der Frequenz bestimmt. Diese Messungen in Gleichgewichtsnähe bieten darüberhinaus den Vorteil, daß sich alle Reaktionsmechanismen mathematisch außerordentlich vereinfachen lassen, haben an-

dererseits aber den Nachteil, daß aufgrund der sehr geringen Konzentrationsänderungen ziemlich empfindliche Apparaturen notwendig sind (Temperatursprung-(13), Drucksprung-(10), Feldsprung-(14) bzw. Ultraschallmethode (1)).

Der Zusammenhang zwischen der meßbaren zeitlichen Einstellung des neuen Gleichgewichts und den zu bestimmenden Ge-

geschwindigkeitskonstanten ist für einfache Reaktionen leicht herzuleiten. So ergibt sich z.B. in Gleichgewichtsnähe für die Reaktion



wenn c_A , c_B , c_C die Gleichgewichtskonzentrationen des Endzustands, Δx_0 die Abweichung zur Zeit $t = 0$ und Δx die Abweichung zur Zeit t ist, die kinetische Gleichung

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = k_1(c_A + \Delta x)(c_B + \Delta x) - k_{-1}(c_C - \Delta x) \quad 2.2$$

die sich mit der Gleichgewichtsbedingung

$$k_1 c_A c_B - k_{-1} c_C = 0 \quad 2.3$$

und mit $(\Delta x)^2 \ll c_A \Delta x$, $c_B \Delta x$ zu

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = k_1(c_A + c_B) + k_{-1} \Delta x \quad 2.4$$

vereinfachen läßt. Integration dieser Gleichung mit den Grenzen $\Delta x = \Delta x_0$, Δx und $t = 0$, t gibt

$$\Delta x = \Delta x_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad 2.5$$

wenn der Ausdruck $k_1(c_A + c_B) + k_{-1}$ gemäß Gleichung 2.6 durch die Relaxationszeit τ ersetzt wird.

$$\tau^{-1} = k_1(c_A + c_B) + k_{-1} \quad 2.6$$

Die Einstellung des neuen Gleichgewichts erfolgt demnach gemäß einer Reaktion 1. Ordnung, wobei die formale Geschwindigkeitskonstante τ^{-1} eine Funktion der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonzentrationen ist. Durch Messen der Konzentrationsabhängigkeit von τ ist es daher möglich, k_1 und k_{-1} getrennt zu bestimmen. Gleichung 2.5 gilt in Gleichgewichtsnähe für beliebige Ausgangsgleichungen, während τ für jeden Reaktionsmechanismus durch einen anderen Ausdruck beschrieben wird (12).

Liegen gekoppelte Reaktionen vor, werden häufig zwei oder mehr Relaxationszeiten beobachtet, für deren Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten der einfache Ansatz gemäß

den Gleichungen 2.2 bis 2.5 meist nicht mehr genügt. Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Relaxationszeiten und den zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten kann jedoch durch Bestimmung der Eigenwerte λ_i ($=\tau_i^{-1}$) aus der charakteristischen Gleichung

$$|\lambda \underline{E} - \underline{K}| = 0 \quad 2.7$$

gewonnen werden, wenn $\underline{K}$ das Koeffizientenschema der Gleichung

$$\underline{\dot{x}} = \underline{K} \underline{x} \quad 2.8$$

und $\underline{E}$ die Einheitsmatrix ist (1)(12).

Nur dann, wenn sich die Relaxationszeiten τ_i um Größenordnungen voneinander unterscheiden, können die zugehörigen Reaktionsschritte in erster Näherung als entkoppelt betrachtet werden und gemäß Gleichung 2.5 mit vereinfachten Ausdrücken für τ gerechnet werden (1).

Bei der Bestimmung der Relaxationszeiten werden der Konzentration proportionale, bequem meßbare Größen, wie Absorption, Leitfähigkeit usw. nach entsprechender Verstärkung gemessen. So wird bei der Drucksprungmethode (10) die durch die Druckänderung bewirkte Konzentrationsänderung meist mit Hilfe der Leitfähigkeit des untersuchten Systems bestimmt, die z.B. bei der oben diskutierten Reaktion direkt proportional dem Dissoziationsgrad α ist. Die Druckabhängigkeit des Dissoziationsgrads

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta p} = \frac{d\alpha}{d \ln K} \cdot \frac{d \ln K}{dp} \quad 2.9$$

ist unter Berücksichtigung des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes

$$K = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad 2.10$$

und der thermodynamischen Beziehungen für die Gleichgewichtskonstante

$$\Delta G^0 + RT \ln K = 0 \quad 2.11$$

sowie des Reaktionsvolumens

$$\left(\frac{d\Delta G^0}{dp} \right)_T = \Delta V \quad 2.12$$

durch die Gleichung

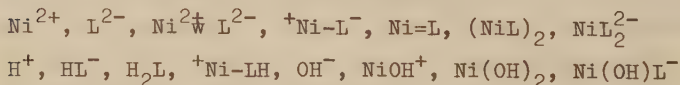
$$-\frac{\Delta\alpha}{\alpha\Delta p} = \frac{(1-\alpha)}{(2-\alpha)} \frac{\Delta V}{RT} \quad 2.13$$

gegeben. Daher ist auch die relative Leitfähigkeitsänderung durch den gleichen Ausdruck bestimmt (10). Für eine gegebene Druckänderung Δp wird der meßbare Effekt also umso größer sein, je größer das Reaktionsvolumen ΔV ist.

3. Mechanismen und die zugehörigen Ausdrücke für τ

Kinetische Untersuchungen liefern normalerweise nur dann eindeutige Ergebnisse, wenn alle Reaktionsmöglichkeiten des interessierenden Systems bekannt sind und die Meßergebnisse ausschließlich einer der Reaktionsfolgen zugeordnet werden können. Bei einer Vielzahl verschiedener Reaktionsmöglichkeiten und wenig kinetischen Daten muß daher versucht werden, möglichst viele Reaktionswege als mit den Meßergebnissen unvereinbar zu streichen. Dazu sollten nicht nur alle Reaktionspartner qualitativ und quantitativ bekannt sein, sondern darüberhinaus für alle für alle Reaktionswege die entsprechenden kinetischen Gleichungen aufgestellt werden. Da jedoch bei einer großen Zahl von Reaktionsteilnehmern die kinetischen Beziehungen außerordentlich kompliziert werden, wird meist versucht, diese Zahl durch geeignete Versuchsbedingungen klein zu halten.

So können in den wäßrigen Lösungen der Nickelkomplexe aliphatischer Dicarbonsäuren folgende Spezies miteinander im Gleichgewicht stehen (L^{2-} = Dicarboxylatanion, w = ein Wassermolekül):



Durch die Wahl eines geeigneten p_H -Bereichs (hier 6 - 8) kann nun erreicht werden, daß mit Ausnahme sehr verdünnter

Gleichgewichtskonstanten in die Kinetik des Reaktionsablaufs eingreifen. Wird unter dieser Voraussetzung die Bildung höherer Komplexe zunächst vernachlässigt, kann die Chelatbildung durch vier verschiedene Mechanismen dargestellt werden:

- 1) Das Gleichgewicht I ist vergleichbar rasch eingestellt wie das Gleichgewicht II. Für diesen allgemeinen Fall lassen sich folgende Eigenwerte berechnen:

$$\tau_{1,2}^{-1} = \frac{1}{2}(A \pm \sqrt{A^2 - 4B}) \quad 3.1a, b$$

$$\text{mit } A = K_0 k_1 c / (1 + K_0 c) + k_{-1} + k_2 + k_{-2}$$

$$\text{und } B = K_0 k_1 c (k_2 + k_{-2}) / (1 + K_0 c) + k_{-1} k_{-2}$$

$$K_0 = k_0 / k_{-0}, \quad K_1 = k_1 / k_{-1}, \quad K_2 = k_2 / k_{-2},$$

$$K_0 (1 + K_1 (1 + K_2)) = K, \quad c = (c_{Ni} + c_L) (f \pm)^2$$

$$(f \pm) = \text{mittlerer Aktivitätskoeffizient)}$$

- 2) Das Gleichgewicht I ist erheblich rascher eingestellt als das Gleichgewicht II. Die zugehörigen Eigenwerte sind dann:

$$\tau_1^{-1} = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 + k_{-1} \quad 3.2a$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{K_0 K_1 c}{1 + K_0 (1 + K_1) c} k_2 + k_{-2} \quad 3.2b$$

- 3) Das Gleichgewicht I ist erheblich langsamer eingestellt als das Gleichgewicht II. Für diesen Grenzfall gelten die Eigenwerte:

$$\tau_1^{-1} = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 + \frac{k_{-1}}{1 + K_2} \quad 3.3a$$

$$\tau_2^{-1} = k_2 + k_{-2} \quad 3.3b$$

- 4) Die Gleichgewichte I und II sind so eingestellt, daß die Konzentration der offenen Form des Komplexes immer in verschwindend geringer Konzentration vorliegt.

Hier ist nur ein Eigenwert von Interesse:

$$\tau^{-1} = \frac{K_0 k_1 k_2 c}{k_2 + k_{-1}} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 + k_{-1}} \quad 3.4$$

Zur Zeit kann noch nicht entschieden werden, ob die Bildung höherer Komplexe über die offene Form $^+Ni-L^-$ oder über die Chelatform $Ni=L$ verläuft. Aus diesem Grund wurden die nun folgenden Eigenwerte so berechnet, als ob das Gleichgewicht II nicht existieren würde. Von der Vielzahl theoretisch denkbarer Mechanismen werden lediglich vier Grenzfälle angegeben, da im Rahmen dieser Arbeit die Bildung höherer Komplexe nur insofern von Interesse ist, als sie die Kinetik der einfachen Chelatbildung unmittelbar beeinflusst.

- 5) Dimerisierung gemäß $Ni + L \xrightleftharpoons{I} NiL \xrightleftharpoons{IV} (NiL)_2$, wobei das Gleichgewicht IV langsam gegenüber dem Gleichgewicht I eingestellt ist:

$$\tau_1^{-1} = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 + k_{-1} \quad 3.5a$$

$$\tau_4^{-1} = \frac{4K_0 K_1 c \cdot c_{NiL}}{1 + K_0 (1 + K_1) c} k_4 + k_{-4} \quad 3.5b$$

- 6) Bildung von NiL_2 gemäß $Ni + L \xrightleftharpoons{I} NiL \xrightleftharpoons{III} NiL_2$, wobei das Gleichgewicht III rasch gegenüber dem Gleichgewicht I eingestellt ist:

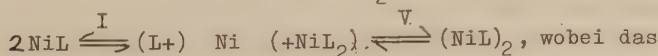
$$\tau_1^{-1} = \left(\frac{K_0 c}{1 + K_0 c} - D \right) k_1 + k_{-1} \quad 3.6a$$

$$\tau_3^{-1} = (c_{NiL} + c_L) k_3 + k_{-3} \quad 3.6b$$

$$\text{mit } D = (c_{NiL} - c_L)^2 c_{NiK_3} / (1 + K_3 c_{NiL} (c_{NiL} + c_L))$$

$$K_3 = k_3 / k_{-3}$$

- 7) Parallele Bildung von $(NiL)_2$ und NiL gemäß



Gleichgewicht V rasch gegenüber dem Gleichgewicht I eingestellt ist:

$$\tau_1^{-1} = \left(\frac{K_O c}{1 + K_O c} - E \right) k_1 + k_{-1} \quad 3.7a$$

$$\tau_5^{-1} = \frac{K'_O c'}{1 + K'_O c'} k_5 + k_{-5} \quad 3.7b$$

$$\text{mit } E = K_5 c_{NiL} c_L / (1 + K'_O K_5 c')$$

$$K'_O = k'_O / k_{-O}, K_5 = k_5 / k_{-5}, c' = (c_{Ni} + c_{NiL_2}) (f \pm)^2$$

8) Bildung von NiL_2 über $(NiL)_2$ gemäß

$$Ni + L \xrightleftharpoons{I} NiL \xrightleftharpoons{IV} (NiL)_2 \xrightleftharpoons{V} Ni + NiL_2,$$

wobei der dimere Komplex $(NiL)_2$ immer in sehr geringer Konzentration vorliegt und die Gleichgewichte IV und V immer rasch gegenüber dem Gleichgewicht I eingestellt sind:

$$\tau_1^{-1} = \left(\frac{K_O c}{1 + K_O c} - F \right) k_1 + k_{-1} \quad 3.8a$$

$$\tau_5^{-1} = \frac{K'_O c'}{1 + K'_O c'} k_5 + 4 c_{NiL} k_{-5} \quad 3.8b$$

$$\text{mit } F = (2 c_{Ni} + c_{NiL})^2 c_L / K'_O K_4 K_5 c_{Ni} (4 c_{NiL} / K'_O K_4 K_5 + c_{Ni} + c_{NiL_2})$$

$$K_4 = k_4 / k_{-4}$$

In den diskutierten Mechanismen 1 bis 8 ist nicht der Versuch unternommen worden, mehr als drei Reaktionsschritte gleichzeitig zu erfassen. Diese Vereinfachung wird durch die Versuchsergebnisse gerechtfertigt, da immer dann, wenn mehr als zwei Relaxationszeiten auftreten, der meßbare Effekt der dritten so gering ist, daß bezüglich dieser Reaktion ohnehin nur qualitative, in keinem Fall dagegen quantitative Aussagen möglich sind.

Bei der Anwendung der Mechanismen 1 bis 8 muß weiterhin

beachtet werden, daß sich zwar häufig Relaxationszeiten berechnen lassen, das Reaktionsvolumen der zugehörigen Reaktion jedoch so gering ist, daß kein meßbarer Effekt auftreten kann. Dies gilt insbesondere für Reaktionen, die mit keiner Leitfähigkeitsänderung verbunden sind, z. B. Gleichgewicht III. Nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen (angekoppelte schnelle Reaktionen mit großem Reaktionsvolumen) lassen sich derartige Vorgänge mit der hier verwendeten Apparatur erfassen.

4. Auswerteverfahren

4.1 Systeme mit einer Relaxationszeit

Bei vielen Mechanismen, z.B. Mechanismus 2 ist oft nur eine der beiden Relaxationszeiten meßbar und es ist in erster Näherung möglich, aus dem Anstieg und dem Ordinateabschnitt der entsprechenden Kurven die Geschwindigkeitskonstanten direkt abzulesen. Der Fehler wird dabei umso größer sein, je weniger gut die Beziehungen 3.2a oder 3.2b einer Geradengleichung gehorchen. Da jedoch die Abweichung nur durch das additive Glied im Nenner K_0c oder $K_0(1 + K_1)c$ verursacht wird, ist es bei genügend genauen Messungen möglich, diese Abweichung für jeden Punkt der Kurve zu berechnen und damit die genauen Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.

Herleitung: Wird das additive Glied im Nenner mit ac bezeichnet, so ist, wenn $\tau^{-1} = mc + a_0$ die Geradengleichung ist, die Gleichung der zugehörigen Kurve durch die Beziehung $\tau^{-1} = a = mc/(1 + ac) + a_0$ gegeben. Werden auf der Abszisse gleiche Abstände gewählt und mit $c_1, c_2, \dots, c_n$ bezeichnet, so läßt sich ac nach Gleichung 4.1

$$ac_i = (n(a_i - a_0) - (a_n - a_0))/n(a_n - a_i) \quad 4.1$$

aus je zwei Meßpunkten berechnen (Abb.2) und damit K_0 (in Gl.3.2a) oder $K_0(1 + K_1)$ (in Gl.3.2b) sowie der "wahre" Anstieg m aufgrund folgender Beziehungen ermitteln:

$$ac_i/c_i = \alpha = K_0 \quad (\text{oder} = K_0(1 + K_1)) \quad 4.2$$

$$m = (a_i - a_0)(1 + \alpha c_i) = K_0 k_1 \quad (\text{oder} = K_0 K_1 k_2) \quad 4.3$$

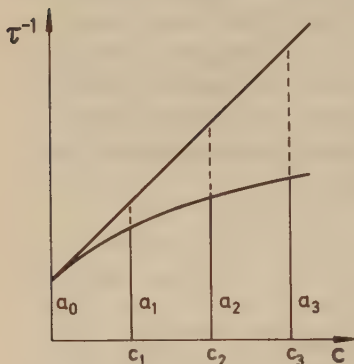


Abb.2

Dieses Verfahren ist auch zur Unterscheidung verschiedener Mechanismen geeignet, da die Assoziationskonstante K_0 nicht beliebig groß werden kann (16) und somit ein großer Wert von α die Beziehung 3.2a ausschließt. Umgekehrt ist aber ein kleiner Wert von α kein unbedingter Beweis für Gültigkeit der Gleichung 3.2a, da auch bei Vorliegen der Beziehung 3.2b die Krümmung

der Kurve sehr gering ist, wenn $K_1 \ll 1$ ist.

4.2 Systeme mit zwei Relaxationszeiten

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei Vorliegen des Mechanismus 1 kann folgendermaßen erfolgen (vgl. Abb.3):

Aus der Summe und dem Produkt der beiden reziproken Relaxationszeiten bei der Konzentration c_n

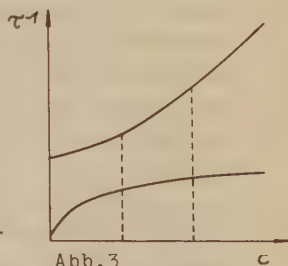


Abb.3

$$(\tau_1^{-1})_n + (\tau_2^{-1})_n = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} \quad 4.4$$

$$(\tau_1^{-1})_n : (\tau_2^{-1})_n = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 (k_2 + k_{-2}) + k_{-1} k_{-2} \quad 4.5$$

sowie bei der Konzentration $c = 0$

$$(\tau_1^{-1})_0 + (\tau_2^{-1})_0 = k_{-1} + k_2 + k_{-2} \quad 4.6$$

$$(\tau_1^{-1})_0 : (\tau_2^{-1})_0 = k_{-1} k_{-2} \quad 4.7$$

läßt sich der Ausdruck

$$k_2 + k_{-2} = \frac{(\tau_1^{-1})_n \cdot (\tau_2^{-1})_n - (\tau_1^{-1})_o \cdot (\tau_2^{-1})_o}{(\tau_1^{-1})_n + (\tau_2^{-1})_n - ((\tau_1^{-1})_o + (\tau_2^{-1})_o)} = d \quad 4.8$$

berechnen, aus dem sich durch Kombination mit den Gleichungen 4.6 und 4.7 die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{-1} = (\tau_1^{-1})_o + (\tau_2^{-1})_o - d \quad 4.9$$

$$k_{-2} = (\tau_1^{-1})_o \cdot (\tau_2^{-1})_o / k_{-1} \quad 4.10$$

$$k_2 = d - k_{-2} \quad 4.11$$

und bei der Wahl eines geeigneten Wertes für K_o (16) mit den Gleichungen 4.4 und 4.6

$$k_1 = ((\tau_1^{-1})_n + (\tau_2^{-1})_n - (\tau_1^{-1})_o - (\tau_2^{-1})_o) (1 + K_o c) / K_o c \quad 4.12$$

ermitteln lassen.

Mit dieser Berechnung können zwar meist die annähernd "richtigen" Konstanten erhalten werden, doch wird häufig die Amplitude, also der meßbare Effekt der einen Relaxationszeit klein sein gegenüber der der anderen, so daß sich eine der beiden Relaxationszeiten nur noch qualitativ nachweisen läßt. Nur in Ausnahmefällen können dann noch die Gleichungen 4.4 bis 4.12 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden. Gleichung 4.1 läßt sich im übrigen auch hier anwenden, wenn die Summe der beiden reziproken Relaxationszeiten, also der Ausdruck der Gleichung 4.4 gegen c aufgetragen wird.

4.3 Amplitudenverhältnis

Prinzipiell ist es möglich, auch aus dem Amplitudenverhältnis der zu den Relaxationszeiten gehörigen Effekte Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus zu ziehen (17). Dieses Verhältnis hängt von den entsprechenden Reaktionsvolumina, den Gleichgewichtskonstanten und der Größe der beiden Relaxationszeiten ab. Sind bei-

spielsweise aufgrund kinetischer und (oder) anderer Messungen alle Gleichgewichtskonstanten bekannt, so ist es zumindest qualitativ möglich, durch Annahme empirischer Reaktionsvolumina ein theoretisches Amplitudenverhältnis zu berechnen und mit dem gemessenen zu vergleichen. Liegt z.B. das Gleichgewicht



mit den Gleichgewichtskonstanten $K_0 = C/M \cdot L$, $K_1 = D/C$, $K_2 = E/D$ bzw. $K'_0 = C'/M' \cdot L'$, $K'_1 = D'/C'$, $K'_2 = E'/D'$ nach der Druckänderung vor, so ergibt sich für die den Gesamteffekt bewirkende relative Konzentrationsänderung $\Delta M/M$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{M} (\sqrt{1 + 4K'M(1+KM)} - 1) / (2K' - M) \quad 4.14$$

wenn hier der Einfachheit halber $M = L$ gesetzt wird, und wenn $K = K_0(1+K_1(1+K_2))$ und $K' = K'_0(1+K'_1(1+K'_2))$ ist. K'_0 , K'_1 und K'_2 lassen sich aus den Konstanten K_0 , K_1 und K_2 mit Hilfe bekannter oder abschätzbarer Reaktionsvolumina gewinnen (1)(17).

Erfolgt nun die Einstellung des Gleichgewichts II langsam gegenüber der Einstellung von O und I, kann die durch die ersten beiden Gleichgewichte bewirkte relative Konzentrationsänderung $(\Delta M/M)_1$ berechnet werden, indem die Konstanten K_2 und K'_2 in Gleichung 4.14 gleich 0 gesetzt werden. Durch Subtraktion des Wertes $(\Delta M/M)_1$ von $\Delta M/M$ läßt sich $(\Delta M/M)_2$ und damit das Amplitudenverhältnis $(\Delta M/M)_1/(\Delta M/M)_2$ abschätzen.

5. Potentiometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die in den Ausdrücken für τ^{-1} auftretenden Gleichgewichtskonzentrationen c_{Ni} , c_L etc. können aus den Bruttogleichgewichtskonstanten K , K_3 etc. berechnet werden, die ihrerseits sehr bequem durch potentiometrische Titration der entsprechenden Säuren in Gegenwart von Nickelionen erhalten werden. In der Literatur sind sehr viele derartige

Verfahren angegeben (18), denen aber meist gewisse Vereinfachungen, wie konstante hohe Konzentration an Kationen, zugrundeliegen. Hier wird dagegen eine Methode angewendet, die mit Ausnahme der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten keine Vereinfachungen mehr enthält (19). Der vermehrte Rechenaufwand kann durch die Heranziehung von Rechenautomaten vernachlässigbar klein gehalten werden. (20).

5.1 Ermittlung der Säurekonstanten

Die zweibasische Dicarbonsäure H_2L besitzt die Bildungskonstanten

$$\beta_1 \equiv \frac{c_{HL}}{c_H \cdot c_L} \quad 5.1$$

$$\text{und } \beta_2 = \frac{c_{H_2L}}{c_H \cdot c_{HL}} \quad 5.2$$

Wird mit KOH titriert und vorausgesetzt, daß das Kaliumion keine Komplexe bildet, so ist die Gesamtkonzentration an Säure T_A gegeben durch

$$T_A = c_{H_2L} + c_{HL} + c_L \quad 5.3$$

Aus Elektroneutralitätsgründen folgt weiter

$$c_H + c_K = c_{HL} + 2c_L \quad 5.4$$

Bekannt ist T_A und c_K , gemessen wird c_H .

Ist mindestens die Hälfte der Säure neutralisiert, wird c_{H_2L} klein gegenüber c_{HL} und c_L und es können mit Hilfe der Gleichungen 5.3 und 5.4 die ungefähren Konzentrationen c_{HL}^* und c_L^* berechnet werden. Damit läßt sich ein Näherungswert von β_1 (β_1^*) ermitteln, der zur genaueren Bestimmung der beiden Bildungskonstanten benutzt werden kann.

Aus den Gleichungen 5.1 und 5.4 folgt so als zweite Näherung für c_{HL} :

$$c_{HL} = \frac{c_H + c_K}{1 + 2/\beta_1^* c_H} \quad 5.5$$

womit sich aus Gleichung 5.4 die zweite Näherung von c_L und aus Gleichung 5.3 c_{H_2L} und damit die Konstante β_2 gewinnen läßt.

Mit diesem Wert von β_2 kann nun β_1 genügend genau bestimmt werden. Aus den Gleichungen 5.3, 5.4 und 5.2 ergibt sich:

$$c_{HL} = \frac{2T_A - (c_H + c_K)}{1 + 2c_H \beta_2} \quad 5.6$$

Diese Konzentration wird nun benutzt, um mit Hilfe der Gleichung 5.4 c_L und aus Gleichung 5.3 c_{H_2L} zu errechnen und damit den genauen Wert der Konstanten β_1 zu bestimmen. Diese Iteration wird bis zur Konstanz der Werte fortgesetzt.

5.2 Ermittlung der Nickelkomplexkonstanten

- 1) Annahme eines einzigen Gleichgewichts mit der Bildungskonstanten

$$K = \frac{c_{NiL}}{c_{Ni} \cdot c_L} \quad 5.7$$

Wird eine das Nickelsalz NiX_2 enthaltende Lösung der Säure mit KOH titriert, gelten die stöchiometrischen Beziehungen

$$T_A = c_{H_2L} + c_{HL} + c_L + c_{NiL} \quad 5.8$$

$$\text{und } T_{Ni} = c_{Ni} + c_{NiL} \quad 5.9$$

sowie mit $c_X = 2c_{Ni} + 2c_{NiL}$ die Elektroneutralitätsbedingung

$$c_H + c_K = c_{HL} + 2c_L + 2c_{NiL} \quad 5.10$$

Diese Gleichungen liefern mit den bekannten Bildungskonstanten β_1 und β_2 die zur Berechnung von K notwendigen Konzentrationen c_L , c_{Ni} und c_{NiL} .

- 2) Annahme eines weiteren Gleichgewichts mit der Bildungskonstanten

$$K_3 = \frac{c_{\text{NiL}_2}}{c_{\text{NiL}} \cdot c_{\text{L}}} \quad 5.11$$

Bei der Berechnung von K_3 nach der hier angewandten Methode muß der Wert von K bereits durch Titration der sehr verdünnten Säure in Gegenwart eines großen Überschusses an Nickelsalz ermittelt worden sein. K_3 kann dann mit Hilfe folgender Bilanzgleichungen bestimmt werden:

$$T_A = c_{\text{H}_2\text{L}} + c_{\text{HL}} + c_{\text{L}} + c_{\text{NiL}} + 2c_{\text{NiL}_2} \quad 5.12$$

$$T_{\text{Ni}} = c_{\text{Ni}} + c_{\text{NiL}} + c_{\text{NiL}_2} \quad 5.13$$

$$c_{\text{H}} + c_{\text{K}} = c_{\text{HL}} + 2c_{\text{L}} + 2c_{\text{NiL}} + 4c_{\text{NiL}_2} \quad 5.14$$

5.3 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Die Umrechnung der so erhaltenen Konstanten auf die jeweils vorliegende Ionenstärke J mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten f_i erfolgte anhand der erweiterten Debye-Hückel Beziehung (21):

$$-\log f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{J}}{1 + a \cdot B \sqrt{J}} - b \cdot J \quad 5.15$$

Die Ionenstärke J ist gegeben durch

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad 5.16$$

wobei c_i die Konzentration der Ionenart i und z_i ihre Ladung bedeutet.

Der Ausdruck $A = 1,822 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$ ($\text{grd}^{3/2} \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-1/2}$) erfaßt den Einfluß der elektrischen Arbeit, die in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ die Konzentrationsänderung des Ions i begleitet, auf f_i ,

der Ausdruck $B = 5,03 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{1/2}$ ($\text{grd}^{1/2} \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-1/2} \text{\AA}^{-1}$) erfaßt den Einfluß des Ionenradius des Zentralions auf f_i

	β_1	β_2	K	(K)	K_3
Malonsäure	5.77	2.95	4.10	3.16	1.5
Methylmalonsäure	5.85	3.22	3.55	2.60	0.5
Äthylmalonsäure	5.91	3.10	3.38	2.43	0.5
i-Propylmalonsäure	6.00	3.09	3.40	2.45	-
n-Butylmalonsäure	5.90	3.10	3.40	2.45	-
Allylmalonsäure	5.85	3.12	3.35	2.41	-
Benzylmalonsäure	5.83	3.14	3.29	2.25	-
Dimethylmalonsäure	6.16	3.25	2.91	1.97	0.5
Diäthylmalonsäure	7.47	2.49	3.22	2.27	0.5
Cyclopropan-1.1-dic.	7.75	2.68	4.59	3.55	1.5
Cyclobutan-1.1-dic.	6.04	3.39	3.10	2.07	-
Cyclopentan-1.1-dic.	6.37	3.52	3.07	2.03	-
Chlormalonsäure	3.87	2.43	2.79	1.74	-
Hydroxymalonsäure	4.81	2.79	4.12	3.08	-
Dihydroxymalonsäure	4.15	2.57	3.41	2.36	-
Bernsteinsäure	5.60	4.31	2.20	1.15	-
$\alpha\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure	6.40	4.18	2.89	1.85	-
Chlorbernsteinsäure	4.30	2.63	2.05	1.00	-
Maleinsäure	6.20	1.90	3.05	2.00	-
Fumarsäure	4.40	3.05	2.00	0.95	-
Glutarsäure	5.60	4.39	2.10	1.05	-

Tab.1 Logarithmen der Säurebildungskonstanten β_1 und β_2 aliphatischer Dicarbonsäuren und Logarithmen der Komplexbildungskonstanten der Nickelsalze K und K_3 .

(K) bezieht sich auf die Ionenstärke $J = 0,1$, alle anderen Konstanten auf die Ionenstärke $J = 0$.

dic. = dicarbonsäure

und das additive Glied $b \cdot J$ berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten.

Die Größe a wird als mittlerer Ionendurchmesser definiert. Wenn der Ausdruck $a \cdot B = 1$ gesetzt werden kann ($a = 3\text{\AA}$) und nach Davies (22) für b der Ausdruck $0,1 \cdot z_i^2$ angenommen wird, resultiert für wäßrige Lösungen von 25°C die stark vereinfachte Gleichung

$$-\log f_i = \frac{1}{2} \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,2 J \right) \quad 5.17$$

Alle auftretenden Aktivitätskoeffizienten wurden mit dieser Näherungsgleichung berechnet. Auf die hierdurch bedingten eventuellen Fehler wird in Kap. 6.3 näher eingegangen werden.

5.4 Meßergebnisse

In Tab. 1 sind alle durch Titration ermittelten Säure- und Komplexbildungskonstanten zusammengefaßt. Die Werte beziehen sich auf 25°C . Da sie nur wenig temperaturabhängig sind (20)(23), haben sie näherungsweise auch bei 5°C noch Gültigkeit. Die Komplexbildungskonstante K ist nicht nur extrapoliert auf unendliche Verdünnung ($J = 0$), sondern auch für die Ionenstärke $J = 0,1$ angegeben, da die Titrationen normalerweise bei dieser Ionenstärke durchgeführt wurden.

6. Meßergebnisse an der Drucksprungapparatur und Auswertung

Die untersuchten Komplexe wurden aufgrund der Konstitution der zugrundeliegenden Dicarbonsäuren in zwei Gruppen eingeteilt, und zwar in die Salze der Bernsteinsäure und ihrer Derivate und zum anderen in die Salze der Malonsäure und deren Derivate. Andere Säuren wurden nicht verwendet, da sich einerseits länger-kettige Dicarbonsäuren hinsichtlich ihres kinetischen Verhaltens nur noch unwesentlich von der Glutarsäure, die noch untersucht wurde, unterscheiden (24),

andererseits aber das Anfangsglied dieser homologen Reihe, also die Oxalsäure wegen ihrer hohen Chelatstabilität für die hier interessierenden Untersuchungen ungeeignet ist, die Bruttogeschwindigkeitskonstanten aber schon gemessen wurden (6).

6.1 Nickelkomplexe der Bernsteinsäuren

In Tab.2 sind die zwischen 0 und 10 °C gemessenen Relaxationszeiten angegeben und in den Abb. 4a,b,c sind die reziproken Relaxationszeiten als Funktion der Bruttoionenkonzentration c aufgetragen. Da gewöhnlich nur eine einzige Relaxationszeit bestimmt werden kann, ist die Interpretation dieser Kurven (hier Geraden, da die Krümmung innerhalb der Meßgenauigkeit liegt) prinzipiell mit den meisten der in Kap.3 angeführten Mechanismen möglich, doch lassen sich zwei Einschränkungen machen:

1) Die Bildung von Dimeren nach Mechanismus 5 sollte erheblich langsamer erfolgen (25) und die Bildung von NiL_2 gemäß Mechanismus 6, 7 oder 8 sollte wegen der großen Amplitude des meßbaren Effekts auch mit einer großen Konzentration dieser Spezies verbunden sein, was jedoch nicht der Fall ist.

2) Beim Nickelfumarat kann eine Chelatbildung völlig ausgeschlossen werden und auch die Existenz des achtgliedrigen Glutaratrings ist sehr unwahrscheinlich, so daß für diese Säuren sicher nur die Gleichung 3.2a zutreffend ist.

Ist in geringem Ausmaß Chelatbildung möglich wird die Interpretation schwieriger. Zunächst scheint nur die Gleichung 3.3a in Frage zu kommen, da nach Mechanismus 3 auch theoretisch nur eine einzige meßbare Relaxationszeit zu erwarten ist. Es muß jedoch damit gerechnet werden, daß unter Umständen auch bei Vorliegen des Mechanismus 1 nur eine Relaxationszeit gefunden wird, und zwar immer dann, wenn sich die beiden Relaxationszeiten um weniger als den Faktor drei unterscheiden (vgl.Kap.8.3). Auf die sich hieraus ergebenden Konsequenzen wird in der Diskussion (Kap.7.2) näher eingegangen werden.

Bruttokonz. (m/l)		0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
Bernsteinsäure	0 ⁰	0.90	1.03	1.11	1.22	1.38	1.39
	5 ⁰	0.65	0.72	0.82	0.88	0.97	1.00
	10 ⁰	0.45	0.49	0.55	0.56	0.62	0.65
Glutarsäure	0 ⁰	0.65	0.71	0.78	0.80	0.89	0.94
	5 ⁰	0.49	0.55	0.56	0.62	0.67	0.66
	10 ⁰	0.36	0.37	0.41	0.44	0.44	0.47
Maleinsäure	5 ⁰	0.75	0.89	0.98	1.12	1.32	1.43
Fumarsäure	0 ⁰	0.58	0.62	0.66	0.69	0.70	-
	5 ⁰	0.39	0.42	0.44	0.44	0.47	-
α,α -Dimethylb.	0 ⁰	1.35	1.56	1.75	1.98	2.20	2.30
	5 ⁰	0.88	1.09	1.19	1.31	1.43	1.65
	10 ⁰	0.60	0.67	0.77	0.85	1.01	1.11
Chlorbernsteins.	5 ⁰	0.45	0.50	0.50	0.56	0.60	-
Acetylendic.	0 ⁰	(0.1)	(0.1)	(0.1)	-	-	-

Tab.2 Relaxationszeiten τ (in msec) der Nickelsalze verschiedener Bernsteinsäuren und der Glutarsäure als Funktion der Bruttokonzentration. Temperatur: 0, 5 und 10 °C
dic. = dicarbonsäure, b = bernsteinsäure

Unter Zugrundelegung der Gleichung 3.3a sind die Ordinatenabschnitte a_0 der Kurven in den Abb.4a,b,c mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} durch die Beziehung

$$a_0 = k_{-1}/(1 + K_2) \quad 6.1$$

verknüpft. Für $K_2 = 0$ folgt damit

$$a_0 = k_{-1} \quad 6.2$$

also das gleiche Resultat, das sich bei Anwendung der Beziehung Gl.3.2a direkt ergeben würde.

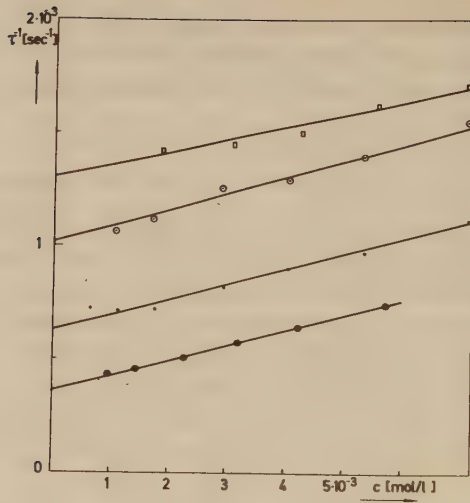


Abb. 4a Temperatur 0 °C

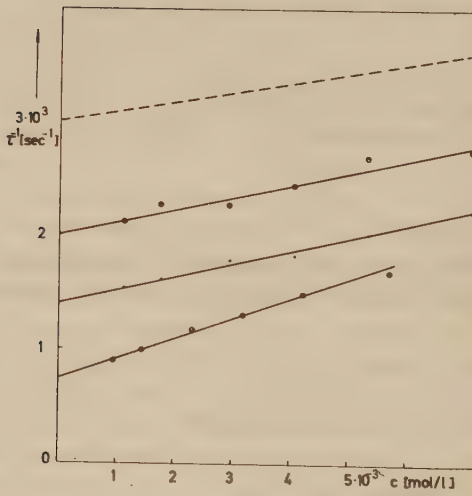


Abb. 4c Temperatur 10 °C

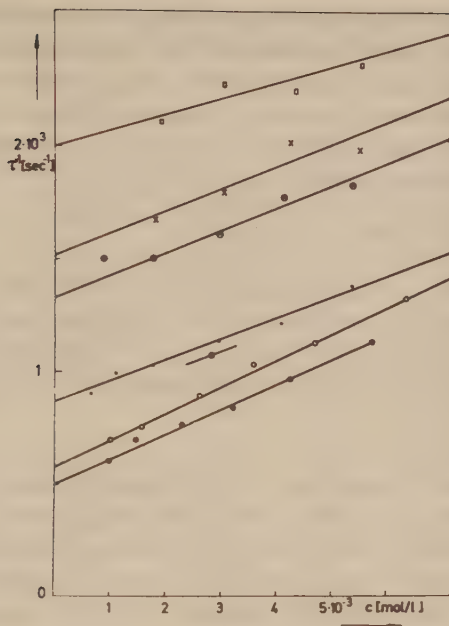


Abb.4b Temperatur 5 °C

Reziproke Relaxationszeiten verschiedener Nickelkomplexe als Funktion der Gesamtionenkonzentration c .

• Bernsteinsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
⊙ Glutarsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
○ Maleinsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
▢ Fumarsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
• α,α -Dimethylbernsteinsäure	$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
▢ α,β -Dimethylbernsteinsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$
× Chlorbernsteinsäure	$\text{HOOC}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Mit Hilfe eines empirischen, der Hammet(26)- bzw. Taft(27)-Gleichung ähnlichen Zusammenhangs läßt sich nun abschätzen, welche Rolle die Chelatbildung bei den Succinaten spielt, sofern die Gleichung 3.3a zutreffend ist. Es gilt nämlich eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} und der entsprechenden Säurekonstante β_1 (24)*:

$$\log k_{-1} = \text{const} - \alpha \log \beta_1 \quad 6.3$$

Ist der Wert von α bekannt, kann aus der für Fumarat sicher und für Glutarat wahrscheinlich gültigen Beziehung Gl.6.2 der k_{-1} -Wert der übrigen Komplexe berechnet und damit aus a_0 mit Gleichung 6.1 die Größe von K_2 abgeschätzt werden.

In Tab.3 sind alle Resultate - bezogen auf Fumarat - zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß $K_2 \leq 1$ ist, wobei die berechneten Werte allerdings eher zu niedrig als zu hoch sind, da Abweichungen von der Geraden Gl.6.3 aufgrund einer durch Wasserstoffbrückenbindung bewirkten Veränderung des Wertes von β_1 bei der Berechnung der in Tab.3 angegebenen Werte nicht berücksichtigt wurden. Dieser Fehler dürfte sich beim Maleinat am stärksten auswirken.

*) Herleitung: Aufgrund zahlreicher Gleichgewichtsmessungen wurde gefunden, daß die Logarithmen der Stabilitätskonstanten K einfacher Metallkomplexe linear von den Logarithmen der Bildungskonstanten β_1 der entsprechenden Säuren abhängen:

$$\log K = \alpha \log \beta_1 + a \quad 6.4$$

α und a sind dabei für jedes Kation spezifische Konstanten (9). Da sich die Konstante K aus der Assoziationskonstanten K_0 und der Konstanten $K_1 = k_1/k_{-1}$ gemäß $K = K_0(1 + K_1)$ zusammensetzt, wobei k_1 für jedes Kation unabhängig von der Art des Liganden den gleichen Wert hat (1), folgt mit $K_1 > 1$

$$\log k_{-1} = \log K_0 + \log k_1 - \alpha \log \beta_1 - a \quad 6.5$$

$$= \text{const} - \alpha \log \beta_1 \quad 6.3$$

also eine Gerade mit gleichem, nur negativem Anstieg, wie die Gerade Gl.6.4. Dieser Anstieg liegt beim Nickelion zwischen 0.1 und 0.2 und stimmt somit gut mit dem experimentell gefundenem Wert überein (24).

Zum Vergleich sind die potentiometrisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_{pot} angegeben. Auf die zum Teil erheblichen Abweichungen wird in den Kap.6.3 und 7.2 näher eingegangen werden.

	Fumar- säure	Glutar- säure	Bernst- säure	α,α -Di- methyl	Malein- säure	Chlor- bernst
$\log_1$	4.4	5.6	5.6	6.4	6.2	4.3
a_0 (sec ⁻¹)	1310	1000	630	360	-	-
k_{-1} (sec ⁻¹)	1310	870	870	660	-	-
$K_0 k_1$ (1/msec)	64000	70000	68000	66000	-	-
$K_0 K_1$ (1/m)	49	81	79	100	-	-
K_2	0	(-0.13)	0.38	0.84	-	-
K (1/m)	63	100	127	206	-	-
a_0 (sec ⁻¹)	2000	1320	870	500	580	1520
k_{-1} (sec ⁻¹)	2000	1320	1320	1000	1070	2040
$K_0 k_1$ (1/msec)	72000	98000	92000	110000	120000	98000
$K_0 K_1$ (1/m)	36	73	70	110	112	48
K_2	0	0	0.52	1.00	0.82	0.36
K (1/m)	50	93	124	242	232	85
a_0 (sec ⁻¹)	(3000)	2000	1400	740	-	-
k_{-1} (sec ⁻¹)	(3000)	2000	2000	1510	-	-
$K_0 k_1$ (1/msec)		120000	120000	160000	-	-
$K_0 K_1$ (1/m)		60	60	106	-	-
K_2	(0)	0	0.43	0.92	-	-
K (1/m)		80	104	226	-	-
K_{pot} (1/m)	100	125	160	770	1100	110

Tab.3 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung bei den Nickelsalzen verschiedener Bernsteinsäuren und der Glutarsäure.

k_{-1} , $K_0 K_1$ und K_2 nach Gl.6.1 und G.6.3 berechnet.

$K = K_0 (1 + K_1 (1 + K_2))$; K_0 ist abgeschätzt (16).

Temperatur: oben 0 °C, mitte 5 °C, unten 10 °C

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 läßt sich die Aktivierungsenergie E (Abb.5) und daraus die Aktivierungsentropie ΔS^* sowie die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* berechnen (28):

$$\Delta S^* = E/T - R + R \ln k_1 h/kT \quad 6.6$$

$$\Delta G^* = E - RT - T\Delta S^* \quad 6.7$$

In Tab.4 sind diese Aktivierungsgrößen für die Dissoziation einiger Nickelkomplexe angegeben. Allerdings sind die angegebenen Werte nicht übermäßig genau.

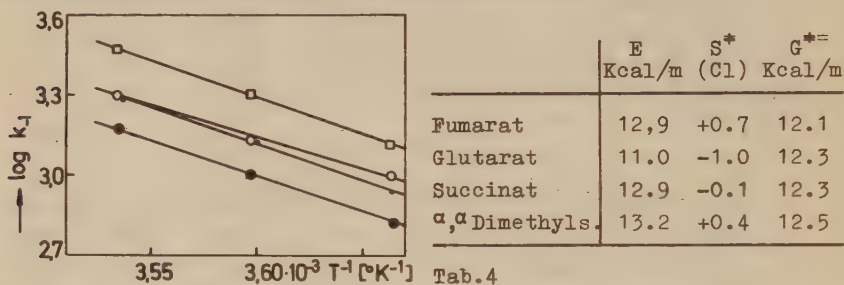
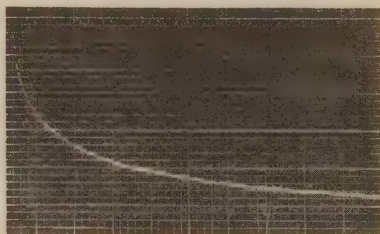
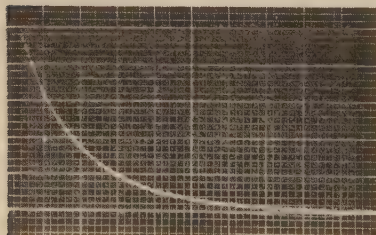


Abb.5

6.2 Nickelkomplexe der Malonsäuren

Hier werden je nach Art der Säure eine oder zwei Relaxationszeiten beobachtet (Abb.6a,b), die in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des Komplexes bei 5, 15 und 25 °C gemessen wurden und in den Tab.5a,b,c tabelliert sind. Die reziproken Werte der in der ersten Zeile angegebenen Relaxationszeiten sind in den Abb.7a,b,c als Funktion von c aufgetragen, die in der zweiten Zeile angegebenen kürzeren Relaxationszeiten sind analog in den Abb.8a,b,c dargestellt.



- a) 0.05m Ni -Hydroxymalonat, eine Relaxationszeit
 b) 0.05m Ni -Malonat, zwei Relaxationszeiten
 Temperatur: 5 C. Zeitablenkung: 2 msec/cm

Bruttokonz.	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002
Malonat.	8.7 0.96	10.0 1.50	10.4 2.00	10.9 2.60	12.6 2.50	18.1	22.8	27.2	35.0
Methylm.	3.85 0.43	4.25 0.47	5.30 0.53	6.00 0.56	7.00 0.58	8.85 0.61	11.2	14.0	17.0 2000
Äthylm.	3.22 0.43	3.70 0.44	4.26 0.46	5.00 0.50	5.90 0.52	7.30 0.57	9.10 0.56	10.4	13.6 2900
i-Propylm.	3.33 950	3.82 1170	4.56 1230	5.15	5.94	7.83	8.70	-	-
n-Butylm.	3.70 -	4.05	4.64	5.07	6.09	7.70	8.70	-	-
Allylm.	3.12 400	3.34	4.02	4.63	5.50	6.60	7.97	-	-
Benzylm.	- -	3.60	4.20	5.75	6.25	7.40	9.10	10.5	-
Dimethylm.	1.16 0.34	1.26 0.37	1.40 0.40	1.52 0.40	1.67 0.45	1.90	2.04	2.20	-
Diäthylm.	3.10 0.50	3.50 0.52	3.80 0.61	4.30 0.59	4.64 0.59	5.70 0.68	6.33 0.74	6.88	-
CyProp-dic.	14.8 1.60	15.1 2.00	16.0 2.77	18.5	24.7	34.0	43.5	55.0	-
CyBut-dic.	2.32 0.50	2.50 0.44	2.82 0.48	3.10 0.49	3.56 0.57	3.97 0.59	4.85 0.59	5.42	-
CyPent-dic.	1.00	1.09	1.30 0.40	1.45 0.40	1.55	1.66	2.00	2.10	-
Chlorm.	4.00 0.31	4.55 0.38	5.15 0.35	6.56 0.43	6.90 0.41	7.90	8.83	10.7	11.6
Hydroxym.	- -	3.40	4.45	6.10	8.40	12.5	16.3	21.6	-
Dihydroxym.	2.10 148	2.58 130	3.04 171	3.62 240	4.64 280	6.15 565	7.98 620	10.1 680	-

Tab.5a Relaxationszeiten τ (in msec) verschiedener Nickelmalonate als Funktion der Bruttokonzentration (m/l).

Temperatur: 5 °C

m. = malonat, CyProp-dic. = Cyclopropan-1.1-dicarbonsäure,

CyBut-dic. = Cyclobutan-1.1-dicarbonsäure,

CyPent-dic. = Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure

Bruttokonz.	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002
Malonat	3.70 0.45	3.90 0.66	4.08 0.90	4.43 1.20	5.30 1.30	7.10	9.28	11.7	-
Methylm.	1.74 0.19	1.93 0.22	2.28 0.24	2.58 0.25	3.11 0.26	4.05	5.25	6.24	7.87 725
Äthylm.	1.46 0.16	1.65 0.18	2.00 0.18	2.26 0.19	2.68 0.22	3.48 0.21	4.06	-	5.56
i-Propylm.	1.45 370	1.67 500	2.03	2.42	2.86	3.56	4.05	-	-
n-Butylm.	1.60 0.13	1.74	1.97	2.20	2.54	2.64	3.98	-	-
Allylm.	1.34 87	1.62	1.91	2.07	2.46	3.16	3.62	-	-
Dimethylm.	0.49 -	0.61	0.68	0.75	0.82	0.90	0.97	-	-
Diäthylm.	1.45 0.21	1.53 0.22	1.67 0.23	1.91 0.26	2.13 0.29	2.42 0.30	2.81	3.07	-
CyProp-dic.	6.00 0.72	6.15 1.04	6.60 1.45	7.68	8.70	13.0	-	22.0	-
CyBut-dic	1.01 0.19	1.14 0.18	1.26 0.21	1.38 0.21	1.61 0.23	1.82 0.26	2.16	2.40	-
CyPent-dic.	0.43 58	0.58	0.65	0.73	0.80	0.88	-	-	-
Chlorm.	1.92 0.14	-	2.34	-	2.90	-	3.77	4.13	-
Hydroxym.	- -	1.54	2.03	3.04	3.85	5.45	7.70	10.1	-
Dihydroxym.	0.96 159	-	1.42	-	2.24 217	-	3.71 290	4.30 400	-

Tab.5b Relaxationszeiten τ (in msec) verschiedener Nickelmalonate als Funktion der Bruttokonzentration (in m/l).

Temperatur: 15 °C

Bruttokonz.	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002
Malonat	1.63 0.23	1.73 0.33	1.81 0.48	1.97 0.57	2.32 0.68	3.04	4.13	5.45	-
Methylm.	0.81 0.09	0.90 0.09	1.01 0.10	1.23 0.11	1.45 0.11	1.81	2.19	2.72	3.34
Äthylm.	0.67 0.08	0.75 0.08	0.91 0.09	1.04 0.10	1.16 0.12	1.70	1.88	2.20	2.70
i-Propylm.	0.70 123	0.81 185	0.94	1.04	1.26	1.67	1.95	-	-
n-Butylm.	0.71 49	0.75 49	0.87	1.06	1.19	-	-	-	-
Allylm.	0.64 30	0.77 30	0.90	0.98	1.14	1.43	1.80	-	-
Dimethylm.	0.23 -	0.26	0.32	0.37	0.41	0.46	0.53	-	-
Diäthylm.	0.61 0.08	0.69 0.09	0.73 0.10	0.90 0.12	1.01 0.12	1.16	1.30	1.67	-
CyProp-dic.	2.55 0.19	2.60 0.23	2.68 0.26	3.34	4.06	5.77	-	9.43	-
CyBut-dic.	0.50 0.08	0.55 0.08	0.62 0.10	0.69 0.10	0.80 0.11	0.93 0.11	1.03	1.26	-
CyPent-dic.	0.22 41	0.25	0.30	0.34	0.37	0.43			
Chlorm.	0.84 -	-	1.06	-	1.36	-	1.88	2.03	-
Hydroxym.	- -	0.64	0.90	1.32	1.73	2.54	3.26	4.50	-
Dihydroxym.	0.51 72	-	0.75 91	-	1.04 106	-	1.75 181	2.00	-

Tab.5c Relaxationszeiten τ (in msec) verschiedener Nickelmalonate als Funktion der Bruttokonzentration (in m/l).
Temperatur: 25 °C

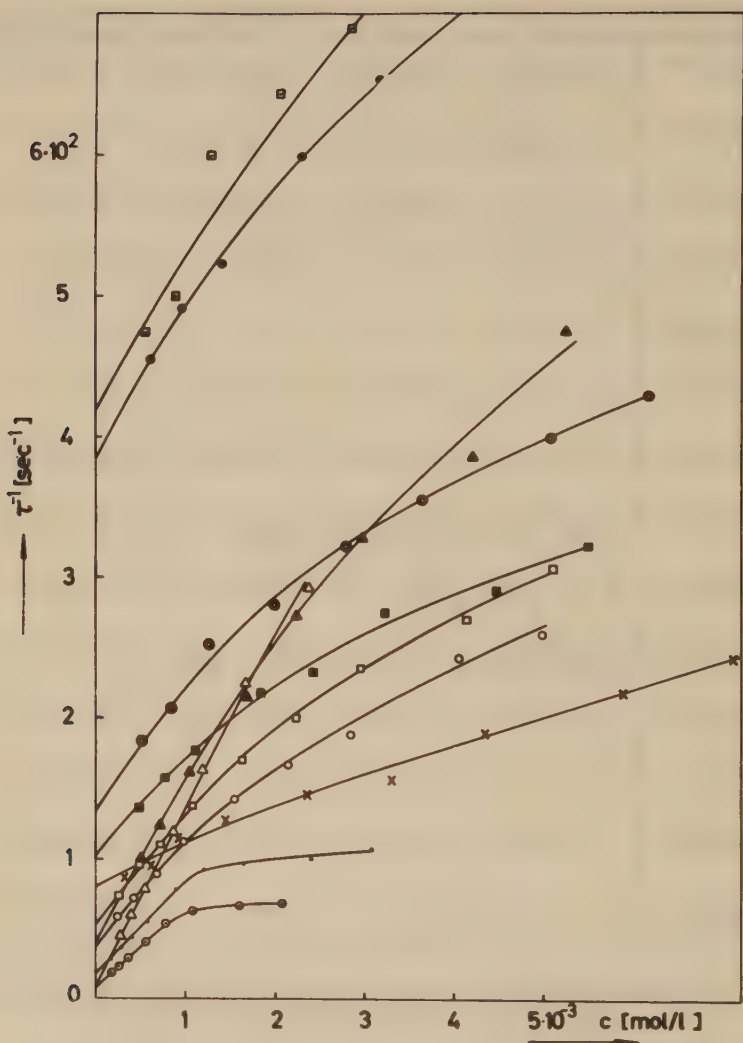


Abb.7a Temperatur 5 °C

- | | |
|----------------------|----------------------|
| • Malonsäure | + Allylmalonsäure |
| ○ Methylmalonsäure | ● Dimethylmalonsäure |
| □ Äthylmalonsäure | ■ Diäthylmalonsäure |
| ▼ i-Propylmalonsäure | × Chloromalonsäure |

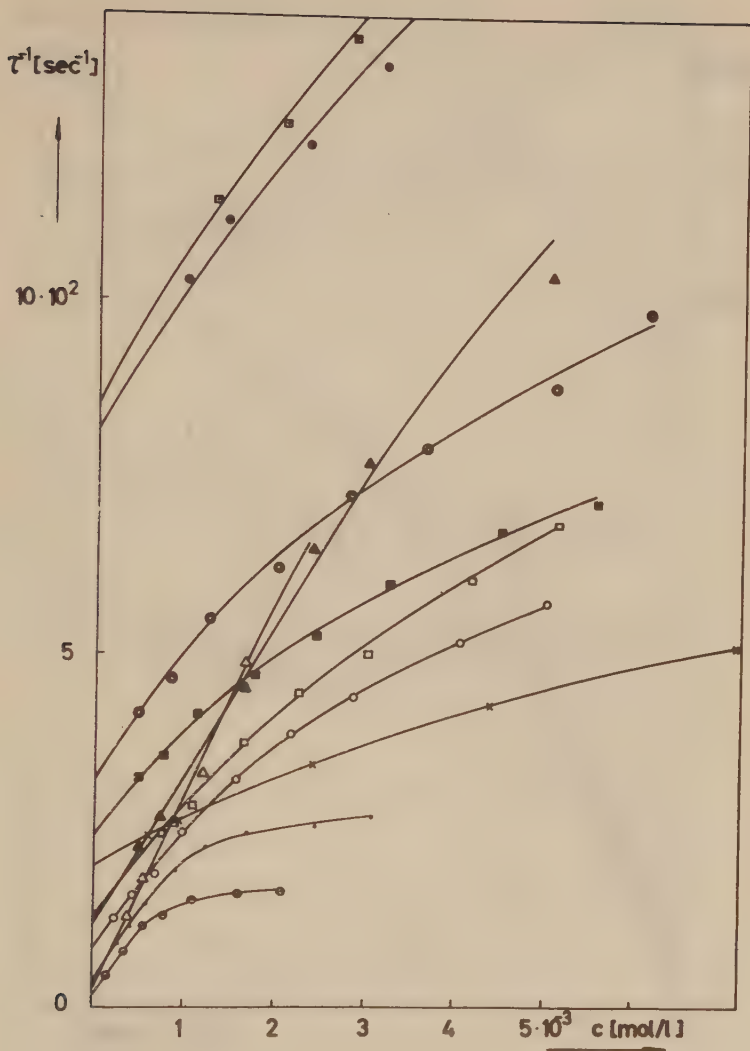


Abb.7b Temperatur 15°C

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| ○ Cyclopropan-1.1-dicarbonsäure | △ Hydroxymalonsäure |
| ⊙ Cyclobutan-1.1-dicarbonsäure | ▲ Dihydroxymalonsäure |
| □ Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure | |

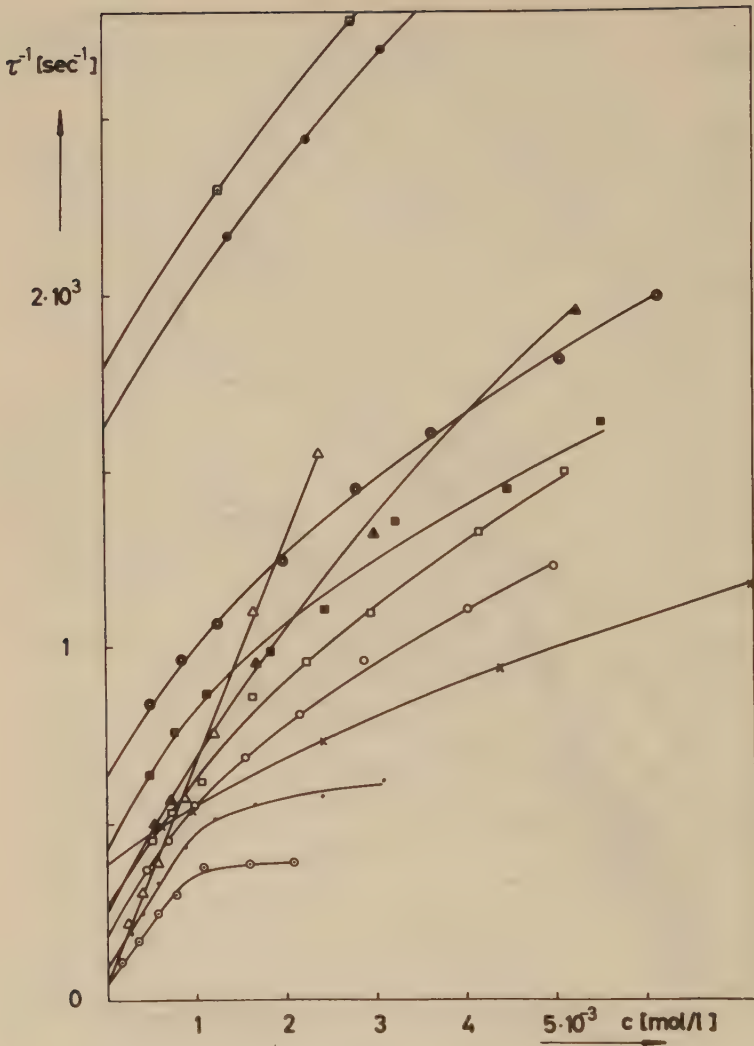


Abb.7c Temperatur 25 °C

Reziproke lange Relaxationszeiten verschiedener Nickelmalonate als Funktion der Gesamtionenkonzentration c .

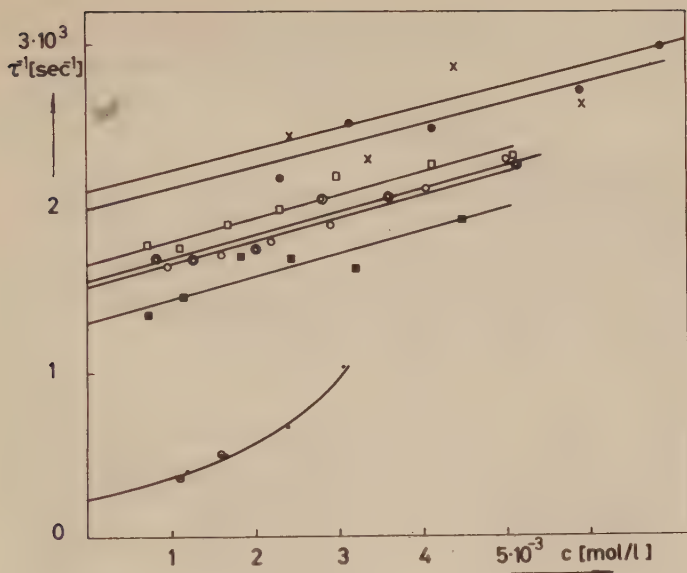


Abb.8a Temperatur 5°C

Reziproke kurze Relaxationszeiten verschiedener Nickelmalonate als Funktion der Gesamtionenkonzentration c .

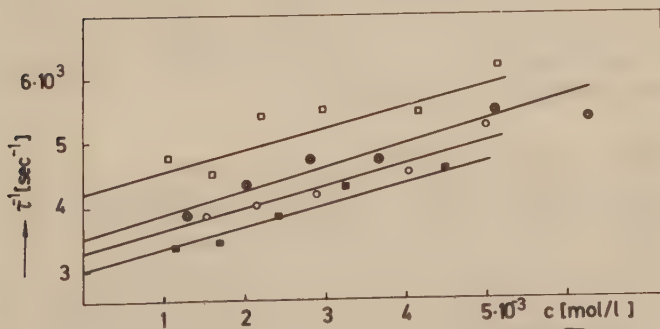


Abb.8b Temperatur 15°C

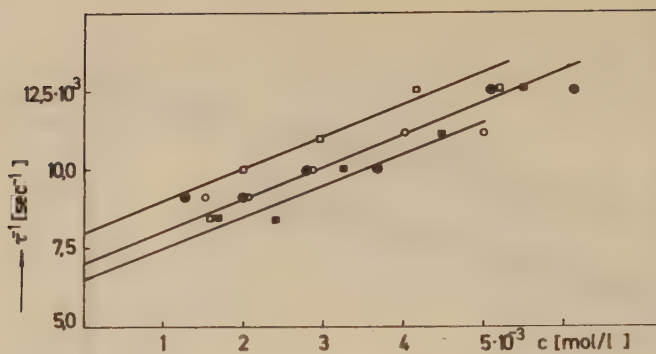


Abb.8c . Temperatur 25 °C

Diese Relaxationszeiten lassen sich normalerweise nicht durch die Mechanismen 5 bis 8 erklären, da die höheren Komplexe $(\text{NiL})_2$ und NiL_2 meist in sehr geringer Konzentration vorliegen. Nur in den konzentrierten Lösungen ist zuweilen die Bestimmung einer ziemlich langen Relaxationszeit möglich (zweite Zeile der Tab.5a,b,c), die größenordnungsmäßig mit der für die Dimerisierung des Nickel-tartrats gefundenen Relaxationszeit (25) übereinstimmt. Für die wäßrigen Lösungen des Nickelmalonats und des Nickelcyclopropan-1.1-dicarboxylats lassen sich die Mechanismen 6 bis 8 dagegen nicht von vorneherein ausschließen, da wegen des relativ hohen Wertes der Gleichgewichtskonstanten K_3 (vgl.Tab.1) die Konzentration des NiL_2 -ions zumindest in konzentrierten Lösungen vergleichbar mit der der anderen Spezies wird (vgl.Tab.13).

6.2.1 Einfache Chelatbildung

Die Auswertung der Systeme mit zwei Relaxationszeiten nach Mechanismus 1 gemäß den Gleichungen 4.4 bis 4.12 liefert die in Tab.6 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten, aus deren Temperaturabhängigkeit (Abb.9) die in Tab.7 angeführten Aktivierungsgrößen $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta G^\ddagger$ berechnet werden können. In Tab.6 sind, wie in den anderen entsprechenden Tabellen auch, die kinetisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten

den potentiometrisch ermittelten gegenübergestellt. Die mitunter beträchtliche Diskrepanz der Werte wird in Kap. 6.3 im Rahmen einer allgemeinen Fehlerabschätzung eingehend diskutiert werden.

	Malon- säure	Methyl- malsre	Äthyl- malsre	Dimeth- malsre	Diäth.- malsre	CyBut- 1.1dic.	Chlor- malsre
$K_0 k_1$	$2.7 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^5$
k_{-1}	130	980	1100	1200	860	970	1700
k_2	110	520	620	540	390	510	390
k_{-2}	25	57	86	640	150	220	100
$K_0 K_1$	2200	230	210	210	260	250	110
K_2	4.3	9.0	7.2	0.9	2.5	2.4	4.0
K	12000	2400	1700	430	950	880	580
$K_0 k_1$	-	$5.3 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^5$	-	$5.2 \cdot 10^5$	$5.5 \cdot 10^5$	-
k_{-1}	-	2200	2800	-	2100	2200	-
k_2	-	1100	1400	-	800	1000	-
k_{-2}	-	130	190	-	350	500	-
$K_0 K_1$	-	250	190	-	250	250	-
K_2	-	8.7	7.3	-	2.4	2.0	-
K	-	2400	1600	-	900	800	-
$K_0 k_1$	-	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	-	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	-
k_{-1}	-	4900	5600	-	4600	5000	-
k_2	-	2000	2300	-	1700	1700	-
k_{-2}	-	270	370	-	620	880	-
$K_0 K_1$	-	290	260	-	310	280	-
K_2	-	7.7	6.1	-	2.7	1.9	-
K	-	2500	1800	-	1200	900	-
K_{pot}	14000	3500	2400	800	1600	1300	600

Tab.6 Nach Mechanismus 1 berechnete Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Chelatbildung bei den Nickelsalzen verschiedener Malonsäuren.

Temperatur: oben 5 °C, mitte 15 °C, unten 25 °C
 Dimension: $K_0 k_1$ (l/msec), k_{-1} , k_2 und k_{-2} (sec⁻¹),
 $K_0 K_1$ und K (l/m)

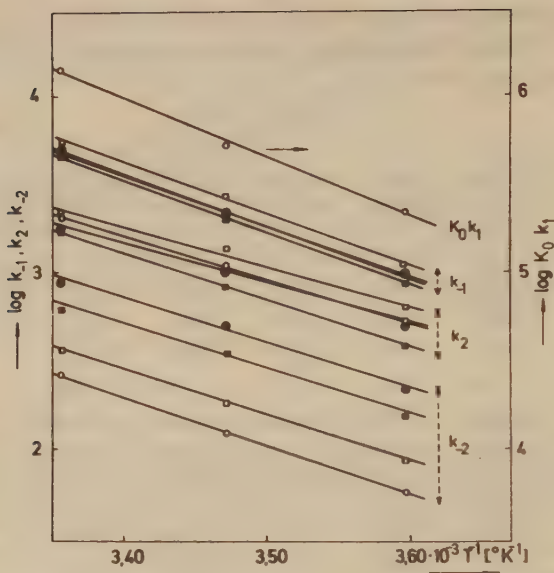


Abb.9 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten K , k_1 , k_2 und k_{-2} einiger substituierter Nickelmalonate.
Symbole siehe S.34/35

	k_{-1}			k_2			k_{-2}		
	E	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	E	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	E	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
Methylmalsre	13.0	-0.3	12.5	11.6	-6.6	13.0	12.8	-6.8	14.2
Äthylmalsre	13.5	+1.8	12.4	10.5	-10.2	12.6	12.0	-8.8	14.0
Diäthylmalsre	13.3	+0.6	12.5	12.2	-5.0	13.1	11.5	-9.3	13.7
CyBut-1.1-dic	13.6	+1.8	12.5	10.5	-10.6	13.1	11.7	-7.9	13.5

$K_0 k_1$	E	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
	15.4	+19.1	9.1

Tab.7 Aktivierungsgrößen der Chelatbildung bei einigen Nickelsalzen substituierter Malonsäuren

Beim Vergleich der so berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} mit denen der Succinate anhand der Beziehung Gl.6.3 fällt auf, daß der Wert für das unsubstituierte Malonat herausfällt. Diese ziemlich starke Abweichung ist vermutlich im Gegensatz zu einer früheren Deutung (29) auf die Bildung höherer Komplexe zurückzuführen (19). Die kurze Relaxationszeit wird daher in Kap.6.22 unter diesem Gesichtspunkt diskutiert werden.

Um auch die Systeme auswerten zu können, bei denen die kurze Relaxationszeit nur qualitativ oder gar nicht nachweisbar ist, wird von der Beziehung Gl.6.3 Gebrauch gemacht und Gültigkeit des Mechanismus 1 für alle angeführten Komplexe angenommen, einschließlich der der Malonsäure und der Cyclopropan-1.1-dicarbonsäure, bei denen die meßbare kurze Relaxationszeit auf eine andere Reaktion zurückgeführt wird (vgl.Kap.6.2.2). Da jedoch die Genauigkeit der halbquantitativen Beziehung 6.3 infolge Wasserstoffbrückenbindungen der Säuren (30) verringert sein kann, sollen im folgenden nicht für jeden Komplex individuelle kurze Relaxationszeiten abgeschätzt, sondern vielmehr für jeden Komplex gleiche Werte angenommen werden. Es wird also durch die experimentell ermittelten reziproken Relaxationszeiten in den Abb.8a,b,c jeweils eine mittlere Gerade gelegt. Mit Hilfe der daraus ablesbaren τ^{-1} -Werte sowie den entsprechenden Werten der wirklich gemessenen langen Relaxationszeiten der Abb.7a,b,c werden dann für alle Komplexe gemäß den Gleichungen 4.4 bis 4.12 die individuellen Konstanten berechnet.

In Tab.8 sind für alle näher untersuchten Komplexe die so erhaltenen Konstanten angegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Abb.10a,b) können wiederum die Aktivierungsgrößen berechnet werden (Tab.9). Verglichen mit den in Tab.6 und Tab.7 angegebenen Werten stellen die der Tab.8 und Tab.9 gleichzeitig eine Fehlerabschätzung bezüglich des Einflusses der kurzen Relaxationszeit dar.

	Malon- säure	Methyl- malsre	Äthyl- malsre	i-Prop- malsre	nButyl- malsre	Allyl- malsre
$K_0 k_1$ (l/msec)	$2.1 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$
k_{-1} (sec ⁻¹)	1000	980	980	1010	1020	990
k_2 (sec ⁻¹)	590	600	590	560	550	570
k_{-2} (sec ⁻¹)	24	59	88	83	79	107
$K_0 K_1$ (l/m)	210	220	220	210	210	220
K_2	24.6	10.2	6.7	6.8	7.0	5.3
K (l/m)	5600	2500	1700	1700	1600	1400
$K_0 k_1$ (l/msec)	$5.3 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^5$
k_{-1} (sec ⁻¹)	2200	2300	2300	2400	2400	2400
k_2 (sec ⁻¹)	1200	1200	1100	1000	1000	1000
k_{-2} (sec ⁻¹)	58	130	190	180	220	230
$K_0 K_1$ (l/m)	240	230	230	210	210	210
K_2	21.4	9.4	5.9	5.5	4.7	4.6
K (l/m)	5400	2400	1700	1500	1300	1300
$K_0 k_1$ (l/msec)	$1.5 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$
k_{-1} (sec ⁻¹)	4800	4900	4900	5200	5200	5100
k_2 (sec ⁻¹)	2200	2000	2000	1700	1700	1800
k_{-2} (sec ⁻¹)	120	270	370	360	440	470
$K_0 K_1$ (l/m)	300	290	290	260	260	270
K_2	17.4	7.7	5.3	4.8	3.8	3.8
K (l/m)	5500	2500	1800	1600	1300	1400
K_{pot}	13000	3600	2400	2500	2500	2200

Tab.8 Nach Mechanismus 1, unter Verwendung der Beziehung 6.3 berechnete Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Nickelsalze verschiedener Malonsäuren.

Temperatur: oben 5 °C, mitte 15°C, unten 25 °C

Die bereits in Tab.6 angeführten Konstanten sind durch Striche gekennzeichnet.

Dimeth- malsre	Diäth- malsre	CyProp- 1,1-dic	CyBut- 1,1-dic	CyPent- 1,1-dic	Chlor- malsre	Hydroxy malsre	Dihydr.- malsre
$2.5 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^5$
990	1040	1100	970	990	1280	740	810
370	500	510	550	350	300	850	750
624	157	7	220	670	100	19	79
250	200	180	240	260	130	370	320
0.6	3.2	69.4	2.4	0.5	3.0	43.7	9.5
450	900	13000	850	450	600	6500	3500
$5.8 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^5$	$5.5 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^5$	$6.5 \cdot 10^5$	$5.8 \cdot 10^5$
23000	2400	2400	2300	2300	2900	1800	2100
760	1000	1100	1100	750	570	1700	1400
1200	360	22	500	1300	240	39	200
250	220	200	240	250	150	370	280
0.6	2.9	49.2	2.1	0.6	2.4	43.2	7.0
450	10990	10600	750	500	6600	6500	2300
$1.5 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$
4900	5200	5000	5000	4900	5900	3900	4600
1500	1800	1800	1700	1400	1000	3000	2200
2100	630	65	880	2400	450	89	380
310	290	260	280	330	210	440	330
0.7	2.9	27.7	1.9	0.6	2.2	34.0	5.9
550	1200	8000	850	600	600	5500	2400
800	1700	39000	1300	1200	620	13000	2600

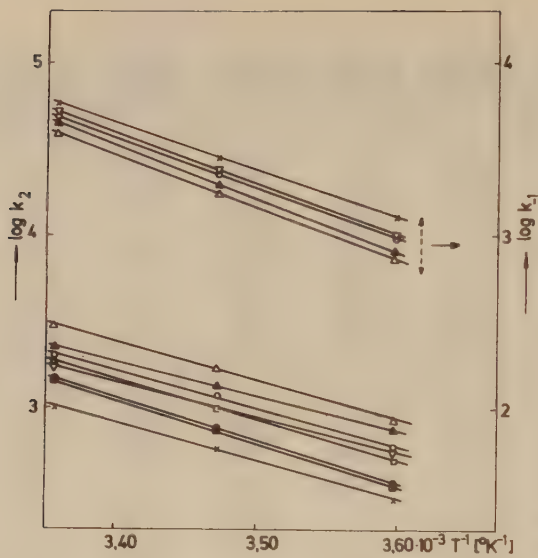


Abb. 10a

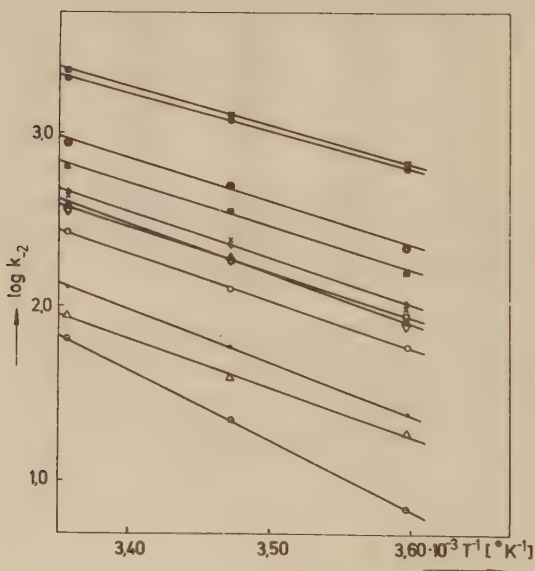


Abb. 10b

	k_{-1}			k_2			k_{-2}		
	E kcal/m	$\Delta S^\ddagger$ Cl	$\Delta G^\ddagger$ kcal/m	E kcal/m	$\Delta S^\ddagger$ Cl	$\Delta G^\ddagger$ kcal/m	E kcal/m	$\Delta S^\ddagger$ Cl	$\Delta G^\ddagger$ kcal/m
Malonsäure	13.1	+0.1	12.5	11.3	-7.7	13.0	13.9	-4.5	14.6
Methylmalsre	13.2	+0.5	12.5	10.1	-11.7	13.0	12.4	-8.1	14.2
Äthylmalsre	13.3	+0.8	12.5	10.0	-12.8	13.2	11.9	-9.1	14.0
iPropylmalsre	13.5	+1.6	12.4	9.4	-14.4	13.1	11.9	-9.1	14.0
nButylmalsre	13.5	+1.6	12.4	9.4	-14.4	13.1	12.0	-8.8	13.9
Allylmalsre	13.5	+1.6	12.4	9.4	-14.4	13.1	12.3	-7.3	13.9
Dimeth-malsre	13.5	+1.5	12.5	11.5	-7.7	13.2	10.0	-12.0	13.0
Diäth-malsre	13.5	+1.5	12.4	10.7	-9.9	13.1	11.4	-9.6	13.7
CyProp-1,1-dic	13.5	+1.6	12.4	10.7	-9.9	13.1	18.2	+8.6	15.1
CyBut-1,1-dic	13.3	+0.9	12.4	9.4	-14.4	13.1	11.4	-9.0	13.5
CyPent-1,1-dic	13.2	+0.5	12.4	11.5	-7.8	13.2	10.1	-11.4	12.9
Chlormalsre	12.4	-1.8	12.4	10.0	-13.5	13.4	12.3	-7.3	13.9
Hydroxymalsre	13.8	+2.0	12.6	10.2	-10.6	12.8	12.9	-8.6	14.9
Dihydr.-malsr	14.3	+4.0	12.5	9.3	-14.2	12.9	13.0	-5.3	14.0

$K_0 k_1$	E kcal/m	$\Delta S^\ddagger$ Cl	$\Delta G^\ddagger$ kcal/m
	16.0	+21.1	9.1

Tab.9 Aktivierungsgrößen der Chelatbildung bei den Nickelsalzen substituierter Malonsäuren (berechnet aus den Konstanten der Tab.8).

Gerechtfertigt wird diese Vereinfachung dadurch, daß sich für alle Komplexe eine zweite kurze Relaxationszeit wenigstens qualitativ nachweisen läßt (außer Nickelhydroxy- und dihydroxymalonat). Außerdem variieren die Säurekonstanten β_1 normalerweise um nicht mehr als eine Größenordnung (vgl. Tab.1), so daß sie auf der Geraden Gl.6.3 sehr nahe beisammen liegen. Allerdings müssen die in Tab.8 angeführten Konstanten mit auf einem anderen Weg bestimmten Werten verglichen werden, um eine fehlerhafte Interpretation zu vermeiden.

So ist es innerhalb nicht zu großer Fehlergrenzen möglich, die kurzen Relaxationszeiten zu vernachlässigen und die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_{-2} statt über Gleichung 3.1a,b über die Gleichung 3.2b mit Hilfe der Beziehungen 4.1 bis 4.3 näherungsweise zu bestimmen. Eine einigermaßen gute Übereinstimmung wäre dann ein Beweis dafür, daß die lange Relaxationszeit tatsächlich dem Ringschluß zuzuordnen ist und daß die zu den Werten der Tab.8 führende Vereinfachung erlaubt ist. Eine Auswertung nach Gleichung 4.1 kann bei den meisten Kurven der Abb.7 zumindest bei 5 °C vorgenommen werden, da bei dieser Temperatur die Relaxationszeiten sehr genau gemessen werden können. In Tab.10 sind die so aus dem Ordinatenabschnitt a_0 und der Krümmung berechneten Geschwindigkeitskonstanten einiger Komplexe für die Temperaturen 5, 15, und 25 °C und in der Tab.11 für einige weitere Komplexe nur bei 5 °C angegeben. Nicht ausgewertet werden können nach dieser Methode die Komplexe des Malonats und des Cyclopropan-1.1-dicarboxylats, da die lange Relaxationszeit durch die Bildung höherer Komplexe in zunächst unbekannter Art beeinflußt sein kann. Auch das Hydroxymalonat kann so nicht ausgewertet werden, da hier bei hoher Gesamtstabilität des Komplexes die Gleichgewichtskonstante K_0K_1 aufgrund des negativen induktiven Effekts der OH-Gruppe verhältnismäßig klein ist, bei diesem Komplex also am ehesten mit Mechanismus 4, d.h. mit Stationarität zu rechnen ist.

Da aber unabhängig von der Art des Mechanismus die Ordinatenabschnitte a_0 immer irgendeine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten k_{-2} sind, ist es durchaus gerechtfertigt, die Aktivierungsgrößen für die Öffnung des Chelatrings statt aus der Temperaturabhängigkeit der k_{-2} -Werte aus der der a_0 -Werte zu ermitteln (Abb.11 und Tab.12) und so untereinander bzw. mit den Aktivierungsgrößen der Tab.7 und der Tab.9 zu vergleichen. Wie sich zeigt, ist die Übereinstimmung außerordentlich gut, wenn die großen Vereinfachungen beider Auswerteverfahren in Betracht gezogen werden.

	Methyl- malsre	Äthyl- malsre	i-Prop- malsre	Diäth- malsre	CyBut- 1,1-dic	Chlor- malsre
$a_0 = k_{-2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	36	54	52	103	134	80
$\alpha = K_0 K_1 \text{ (1/m)}$	220	170	140	190	190	90
$m = K_0 K_1 k_2 \text{ (1/msec)}$	$9.3 \cdot 10^4$	$9.0 \cdot 10^4$	$8.1 \cdot 10^4$	$7.9 \cdot 10^4$	$9.9 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^4$
$m/a_0 = K_0 K_1 K_2 \text{ (1/m)}$	2600	1700	1600	800	800	400
K_2	11.7	10.0	11.5	4.2	4.1	5.2
$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	420	530	600	430	550	400
$a_0 = k_{-2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	83	124	128	240	320	200
$\alpha = K_0 K_1 \text{ (1/m)}$	220	130	80	210	180	110
$m = K_0 K_1 k_2 \text{ (1/msec)}$	$2.0 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	$0.8 \cdot 10^5$
$m/a_0 = K_0 K_1 K_2 \text{ (1/m)}$	2500	1500	1200	800	700	400
K_2	11.2	11.3	14.5	3.7	3.7	3.5
$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	900	1400	1900	900	1200	700
$a_0 = k_{-2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	183	260	266	445	636	383
$\alpha = K_0 K_1 \text{ (1/m)}$	250	160	90	210	180	100
$m = K_0 K_1 k_2 \text{ (1/msec)}$	$4.7 \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^5$
$m/a_0 = K_0 K_1 K_2 \text{ (1/m)}$	2600	1700	1300	1000	700	500
K_2	10.2	10.3	14.1	4.6	3.8	4.5
$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	1900	2700	3700	2100	2400	1700

Tab.10 Nach Gleichung 4.1 bis 4.3 berechnete ungefähre Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Chelatbildung bei den Nickelsalzen verschiedener substituierter Malonsäuren. Temperatur: oben 5°C, mitte 15°C, unten 25°C.

	Allyl- malsre	Dimeth- malsre	CyPent- 1,1-dic	Dihydroxy malsre	
$a_0 = k_{-2} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	66	385	420	40	
$\alpha = K_0 K_1 \text{ (1/m)}$	140	150	110	110	
$m = K_0 K_1 k_2 \text{ (1/msec)}$	$8.5 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$	
$m/a_0 = K_0 K_1 K_2 \text{ (1/m)}$	1300	300	300	3200	
K_2	9.4	2.1	2.7	29.0	Tab.11 wie die
$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	620	820	1140	1160	Tab.10
					Temperatur: 5°C

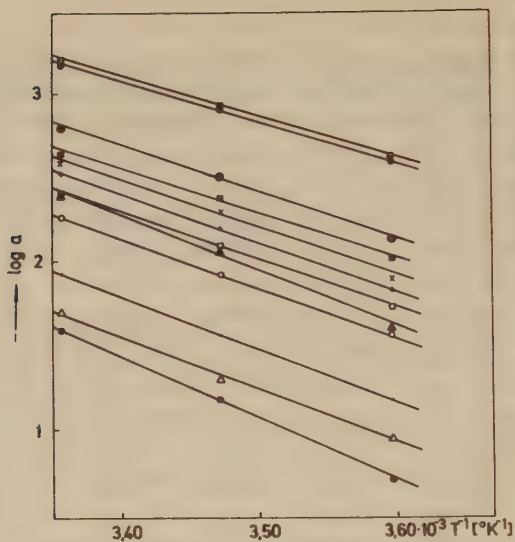


Abb. 11

	a_0			E kcal/m	$\Delta S^\ddagger$ Cl	$\Delta G^\ddagger$ kcal/m
	5°C	15°C	25°C			
Malonsäure	15	37	85	14.2	-4.3	14.9
Methylmalsre	36	83	183	13.7	-4.5	14.4
Äthylmalsre	54	124	260	12.9	-6.4	14.2
i-Propylmalsre	52	128	266	13.0	-6.0	14.2
Allylmalsre	66	155	240	13.3	-4.6	14.1
Dimethylmalsre	385	800	1460	11.8	-6.5	13.1
Diäthylmalsre	103	240	445	12.1	-8.0	13.9
CyProp-1.1-dic	5	15	48	16.7	+2.5	15.4
CyBut-1.1-dic	134	320	636	12.9	-4.6	13.7
CyPent-1.1-dic	420	850	1640	11.8	-6.3	13.1
Chlormalsre	80	200	383	12.9	-5.6	14.0
Hydroxymalsre	9	20	50	14.2	-5.4	15.2
Dihydroxymalsre	40	115	250	14.8	-0.1	14.2

Tab. 12 Aus den Ordinatenabschnitten a_0 berechnete Aktivierungsgrößen für die Öffnung des Chelats

6.2.2 Bildung höherer Komplexe

Die beim Nickelmalonat zu erwartende kurze Relaxationszeit dürfte, ähnlich wie beim Nickelhydroxymalonat, eine so geringe Amplitude besitzen, daß sie nicht nachgewiesen werden kann. Die gemessene kurze Relaxationszeit scheint daher auf das Vorliegen des Ions NiL_2^{2-} zurückzuführen zu sein, das hier, wie auf S.38 bereits erwähnt, in den konzentrierten Lösungen in hoher Konzentration vorliegt (vgl.Tab.13). Da Mechanismus 6, d.h. Gleichung 3.6b auf keinen Fall mit einer merklichen Amplitude verbunden sein kann (vgl.S.15), ist die Interpretation dieser Relaxationszeit nur mit den Mechanismen 7 oder 8 denkbar, wobei Mechanismus 7 der Vorzug zu geben ist, da nach Gleichung 3.8b für $c \rightarrow 0$ auch $\tau^{-1} \rightarrow 0$ gehen müßte, was nicht der Fall zu sein scheint. Außerdem resultieren bei Anwendung des Mechanismus 8 negative Geschwindigkeitskonstanten. In Abb.12 sind daher gemäß Gleichung 3.7b die reziproken kurzen Relaxationszeiten des Nickelmalonats gegen c' aufgetragen und in Tab.14 die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsgrößen angegeben.

Einen wertvollen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert auch das Amplitudenverhältnis der zur langen und kurzen Relaxationszeit gehörigen Effekte. In Tab.13 ist dieses für Nickelmalonat und für Nickeldiäthylmalonat angegeben. Die enorme Konzentrationsabhängigkeit beim Nickelmalonat ist sicher auf die entsprechende Änderung der NiL_2^{2-} Konzentration zurückzuführen.

Weiterhin sollte die kurze Relaxationszeit bei Zugabe von überschüssigem Liganden, d.h. Vergrößerung von c , gemäß Mechanismus 1 kürzer werden, die lange dagegen konstant bleiben (vgl.Abb.3), beobachtet wird aber das Gegenteil. Dieses Ergebnis läßt sich nur mit einem der Mechanismen 6, 7 oder 8, nicht aber mit Mechanismus 1 bis 4 erklären.

Selbstverständlich muß dann auch die Konzentrationsabhängigkeit der langen Relaxationszeit beim Nickelmalonat mit

Mechanismus 7 interpretiert werden. In Abb.13 ist daher eine Auftragung gemäß Gleichung 3.7a vorgenommen worden. Es zeigt sich, daß in erster Näherung eine Gerade resultiert. (Ein ähnliches Ergebnis wird übrigens auch bei einer Auftragung gemäß Gleichung 3.6a oder 3.8a erhalten, so daß allein mit der langen Relaxationszeit eine Aufklärung des vorliegenden Mechanismus nicht möglich ist.)

Beim Nickelcyclopropan-1.1-dicaboxylat liegen ähnliche Verhältnisse vor, doch ist dort wegen der weniger genau bestimmten kurzen Relaxationszeiten und der Konstanten K_3 eine entsprechende Deutung nur qualitativ möglich.

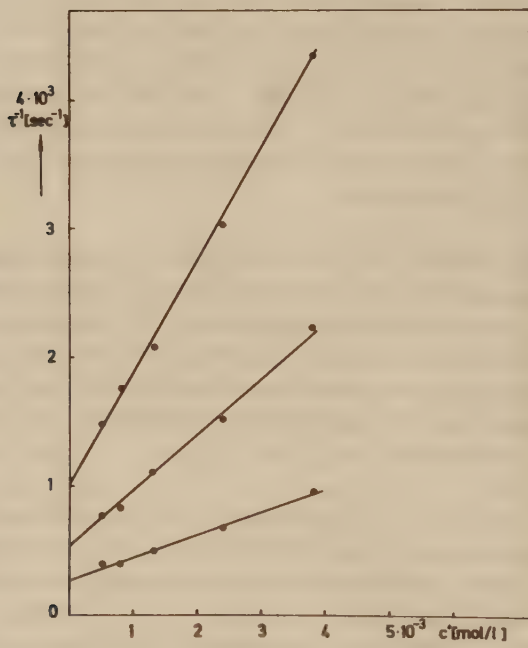


Abb.12 Reziproke kurze Relaxationszeiten des Nickelmalonats als Funktion der Ionenkonzentration c bei 5, 15 und 25 °C.

Bruttokonz.		0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
Amplituden- verhältnis	A	0.5	1.1	1.9	5.4	12	25	-
	B	3.0	3.4	4.0	4.9	6.0	8.0	(8.0)
$c_{\text{Ni}} \cdot 10^3$	A	16	7.5	2.7	1.5	0.9	0.5	0.3
	B	18	11	6.5	3.4	2.0	1.0	0.6
$c_{\text{L}} \cdot 10^3$	A	20	1.5	1.1	0.8	0.6	0.4	0.3
	B	15	9.5	6.0	3.0	1.9	1.0	0.6
$c_{\text{NiL}_2} \cdot 10^3$	A	14	5.5	1.7	0.7	0.3	0.05	0.01
	B	4.0	1.7	0.4	0.1	0.04	0.01	-

Tab.13 Amplitudenverhältnis und Einzelkonzentrationen von Nickelmalonat (A) und Nickeldiäthylmalonat (B)

	5°C	15°C	25°C	E	S ⁺	G ⁺
$K'_0 k_5$ (1/msec)	$1.7 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^5$			
k_{-5} (sec ⁻¹)	260	540	1000	11.0	-10.0	13.4
$K_0 K_1$ (l/m)	650	780	850			

Tab.14 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $\text{Ni} + \text{NiL}_2 = (\text{NiL})_2$ sowie Aktivierungsgrößen für die Dissoziation des dimeren Komplexes.

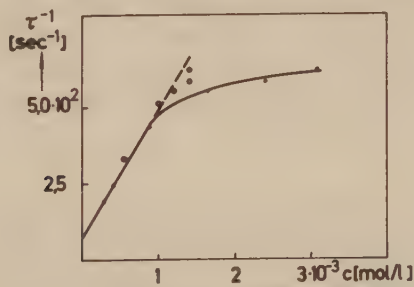


Abb.13 Reziproke lange Relaxationszeiten des Nickelmalonats dargestellt gemäß Gleichung 3.7a.

Temperatur: 25 °C

6.3 Fehlerabschätzung

Die Relaxationszeiten lassen sich nach dem in Kap.8.3 angegebenen Verfahren mit einer Fehlerbreite von 10 bis 20%, die Gesamtionenkonzentration c dagegen nur mit einer Fehlerbreite von 10 bis 30% angeben. Der große Fehler in der Konzentration ist durch die Bildung höherer Komplexe und durch den nur mit erheblicher Unsicherheit berechenbaren Wert der Aktivitätskoeffizienten bedingt. Allerdings macht sich dieser Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nicht übermäßig bemerkbar, da nur der Anstieg und die Krümmung der Kurven (vgl. Abb.3), nicht aber die Ordinatenabschnitte stark beeinflusst werden.

Für die Geschwindigkeitskonstanten selbst lassen sich folgende Fehlergrenzen angeben:

$K_0 k_1: \pm 20\%$, $k_{-1}: \pm 30\%$, $k_2: \pm 20\%$ und $k_{-2}: \pm 10\%$.

Die größere Fehlerbreite der Geschwindigkeitskonstanten $K_0 k_1$ und k_{-1} ist auf die weniger genaue Bestimmung der kurzen Relaxationszeiten zurückzuführen.

Es liegt nahe, die kurzen Relaxationszeiten als Apparatekonstante oder Verzerrungen durch die Elektronik der Apparatur zu deuten, doch lassen sich zwei Gegenbeweise anführen:

- 1) Die kurzen Relaxationszeiten und die Amplituden der zugehörigen Effekte unterscheiden sich stark voneinander,
- 2) Beim Nickelhydroxymalonat wird die Relaxationskurve über den gesamten normalerweise ausgewerteten Bereich hinweg durch eine einzige Exponentialfunktion dargestellt (vgl. Abb.6).

Die zum Teil beträchtliche Diskrepanz zwischen den potentiometrisch und den kinetisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten dürfte folgende Ursachen haben:

- 1) Die schon mehrfach erwähnte durchaus mögliche Dimerisierung kann bei der potentiometrischen Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten kaum festgestellt werden, wenn

die Konstante $K_4 < 5$ ist, sie macht sich aber durch eine Verfälschung der nach Gleichung 5.7 bis 5.10 berechneten Konstanten K bemerkbar indem die Werte für K zu hoch werden.

2) Die Annahme punktförmiger Ionen bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach Gleichung 5.17 ist sicher bei sehr vielen Liganden, z.B. dem Fumaration, nicht mehr gerechtfertigt. In erster Näherung kann daher statt mit einem 2.2-wertigem Komplex mit einem 2.1-wertigem gerechnet werden, wobei jedoch die Fumaratkonzentration zu verdoppeln ist. Dieser Ansatz führt zu einem größeren mittleren Aktivitätskoeffizienten und damit zu kleineren Werten für die Komplexbildungskonstante K . Werden die bei der Ionenstärke $J = 0.1$ ermittelten Konstanten der Tab.1 mit Hilfe dieses Aktivitätskoeffizienten auf unendliche Verdünnung umgerechnet, ist die Übereinstimmung mit den kinetisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten wesentlich besser.

6.4 Kritik der Auswertung

Wie die Ausführungen des Kap.6.1 und 6.2 zeigen, kann die Auswertung kinetischer Messungen sehr schwierig oder sogar unmöglich sein. Oft genügt es keineswegs, nur das gerade interessierende System gründlich zu untersuchen, da unter Umständen erst aus einer Vielzahl von Messungen an ähnlichen Systemen einigermaßen sichere Ergebnisse zu erwarten sind. So ist es hier nahezu unmöglich, die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilschritte der Nickelmalonatbildung anzugeben, wenn nicht zuvor anhand der Nickelsalze substituierter Dicarbonsäuren der Mechanismus und die Größenordnung der Konstanten bestimmt wurden.

Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß auch bei sehr vielen bereits in der Literatur beschriebenen Komplexen ähnliche Verhältnisse vorliegen, d.h. daß zusätzlich zu der angegebenen Relaxationszeit eine zweite auftritt, die aber wegen mangelnder Empfindlichkeit der Meßanordnung oder ungenügender Auswertung der Meßkurven nicht gefunden wurde..

So wurde beispielsweise das unsubstituierte Nickelmalonat schon von mehreren voneinander unabhängigen Autoren untersucht (7)(31)(33), in keinem Fall aber die kurze Relaxationszeit angegeben, obwohl gerade hier das Amplitudenverhältnis recht günstig ist.

Zu den Ungenauigkeiten bei der Auswertung kommt häufig noch eine gewisse Voreingenommenheit bei der Interpretation der Ergebnisse. Meist wird nur Mechanismus 2 oder 3 oder aber Stationarität bezüglich der offenen Form des Komplexes, also Mechanismus 4 angenommen.

So hat beispielsweise Cavasino (7) das von Hammes und Steinfeld für starke Chelate angegebene Berechnungsschema, das auf Stationarität beruht (5), auf das Nickelmalonat angewendet, andererseits aber für die Chelatbildungskonstante K_2 nur einen Wert von 3 errechnet, was der Stationaritätsbedingung widerspricht. Andererseits hat Kustin (33)(34), der das gleiche Berechnungsschema benutzte, aus Gründen der vereinfachten Berechnung einmal $k_2 \gg k_{-1}$ und zum anderen $k_2 \ll k_{-1}$ angenommen, den - wie diese Arbeit zeigt - durchaus wahrscheinlichen Fall $k_2 \approx k_{-1}$ dagegen vollkommen außer acht gelassen.

Obwohl auch die in diesem Kapitel angewendeten Auswerteverfahren viele Vereinfachungen enthalten, dürften die hier berechneten Konstanten im Vergleich zu einigen früheren Arbeiten doch wesentlich genauer und sicherer sein.

7. Diskussion

7.1 Chelatbildung bei den Nickelsalzen substituierter Malonsäuren

Die gute Übereinstimmung der in Tab.8 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten mit denen der Tab.6, 10 und 11 zeigt, daß die zu den Werten der Tab.8 führende Vereinfachung gerechtfertigt ist. Aus allen Tabellen ist ersichtlich, daß die

bei den einzelnen Säuren auftretenden Unterschiede in der Chelatstabilität nicht durch die Geschwindigkeitskonstante des Ringschlusses k_2 sondern durch die der Öffnung des Chelats k_{-2} bestimmt werden. Darüberhinaus ist die Konstante k_2 immer erheblich kleiner als die Geschwindigkeitskonstante k_1 . Der Mechanismus der Chelatbildung läßt sich daher wie folgt beschreiben:

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der einfachen Komplexbildung ist immer der Austritt eines Wassermoleküls aus der inneren Hydrathülle des Nickelions (1). Da das Assoziationsgleichgewicht Q sehr rasch eingestellt ist, d.h. die Konstanten k'_0 und k_{-0} immer beträchtlich größer sind als die Konstante k_1 , wird Komplexbildung immer dann stattfinden, wenn sich eine Carboxylgruppe im Augenblick des Wasseraustritts in unmittelbarer Nachbarschaft des Nickelions befindet. Dies wird wegen $k_0, k_{-0} \gg k_1$ meist der Fall sein.

Der Eintritt der zweiten Carboxylgruppe unter Bildung des Chelats dürfte dagegen aus drei Gründen merklich langsamer erfolgen:

1) Die Geschwindigkeitskonstante des Wasseraustritts k_1 wird durch die mittlere Lebensdauer τ_m eines Wassermoleküls in der inneren Hydrathülle des Nickelions gemäß der Gleichung 7.1 bestimmt,

$$k_1 = 6/\tau_m \quad 7.1$$

da jedes der sechs Wassermoleküle im oktaedrisch hydratisierten Nickelion mit gleicher Wahrscheinlichkeit austreten kann.

Der Eintritt der zweiten Carboxylgruppe des Liganden wird dagegen - sofern keine Umlagerungen stattfinden (35) - nur noch durch den Austritt eines der vier benachbarten Wassermoleküle ermöglicht (vgl. Abb. 14). Für die Geschwindigkeitskonstante des Ringschlusses k_2 wird also die Beziehung

$$k_2 = 4/\tau_m = (2/3) k_1 \quad 7.2$$

gelten, sofern durch den Einbau der ersten Carboxylgruppe

keine Änderungen in der Stabilität der restlichen fünf Nickel-Wasserbindungen bewirkt wird. Diese Bedingung scheint beim Carboxylation weitgehend erfüllt zu sein, da wegen Mesomerie die negative Ladung auf zwei Sauerstoffatome "verschmiert" wird, und damit jedes der beiden Sauerstoffatome etwa die gleiche Ladung hat wie das Sauerstoffatom eines Wasserdipols

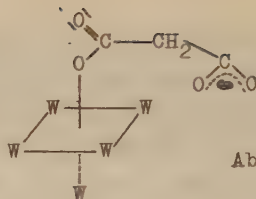


Abb.14



2) Je länger die Kohlenstoffkette des Liganden ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich die zweite Carboxylgruppe immer gerade dort aufhält, wo ein weiteres Wassermolekül austritt (vgl. Abb.14). Dieser vom Liganden herrührende statistische Effekt bewirkt eine weitere Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ,

$$k_2 < 4/\tau_m = (2/3) k_1 \quad 7.3$$

die sich unter Umständen mit Hilfe der Statistik von Kettenmolekülen berechnen läßt (36).

3) Während der energetische Unterschied zwischen der Bindung der ersten und der zweiten Carboxylgruppe an das Nickelion verhältnismäßig klein sein dürfte, scheint ein beträchtlicher Unterschied in den Aktivierungsentropien zu bestehen. So wurde aufgrund von NMR-Messungen für den Wasseraustausch im sechsfach hydratisiertem Nickelion eine Aktivierungsentropie von 0.6 Cl gefunden (11). Die Aktivierungsentropie für den Eintritt der zweiten Carboxylgruppe liegt dagegen bei etwa -10 Cl (vgl. Tab.9). Dieser ziemlich große Unterschied dürfte auf den Verlust an freier Drehbarkeit um die Einfachbindungen des Liganden zurückzuführen sein wenn der Übergangszustand gebildet wird. (Unter Übergangszustand wird hier der Zustand verstanden, bei dem im Fall einer S_N2 -Reaktion die austretende und die eintretende Gruppe gleich weit vom Kation entfernt sind.

Allerdings muß die Frage, ob S_N1 - oder S_N2 -Reaktion vorliegt bei derartigen Komplexbildungsreaktionen offen gelassen werden). Ein stärker negativer Wert der Aktivierungsentropie für den Ringschluß gegenüber der Aktivierungsentropie für den Austritt des ersten Wassermoleküls führt, wenn die Aktivierungsenthalpien beider Teilschritte gleich groß sind, zwangsläufig zu einer gegenüber k_1 kleineren Geschwindigkeitskonstanten k_2 .

In diesem Zusammenhang muß daraufhingewiesen werden, daß der positive Wert der Bildungsentropie ΔS^0 , der auch anhand von Gleichgewichtsmessungen für die Nickelmalonatbildung gefunden wurde (23), fast ausschließlich auf die Ionenpaarbildung zurückzuführen ist (37). Der in Tab.9 angegebene Wert der Aktivierungsentropie des Eintritts der ersten Carboxylgruppe setzt sich aus der Bildungsentropie der Ionenpaarbildung und der Aktivierungsentropie für den Wasseraustritt zusammen. Da der letztere Wert nur 0.6 Cl beträgt, resultiert für die Bildungsentropie der Ionenpaarbildung ein Wert von etwa 20 Cl. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem theoretisch für 2.2-wertige Ionen berechenbarem Wert überein (37).

Interessanterweise ist die Geschwindigkeitskonstante k_2 weitgehend unabhängig von der Art des Substituenten. Allerdings scheinen sich mindestens zwei Effekte gegenseitig zu überlagern: Mit steigender Substitution nimmt einerseits die Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses infolge sterischer Behinderung ab, andererseits aber infolge der durch die Alkylgruppen bewirkten Verminderung der mikroskopischen DK (38) und der Verdrängung konkurrierender ungebundener Wassermoleküle zu. Schon hier sei allerdings daraufhingewiesen, daß bei Liganden, die zur Koordination befähigte Substituenten, wie $-OH$, besitzen, die Geschwindigkeitskonstante k_2 größer sein muß als bei den anderen Liganden, da hier ein Fünfring gebildet werden kann, und sich damit die Erniedrigung des Wertes von k_2 nach Punkt 2 (Gl.7.3) nicht mehr so stark auswirken kann.

Für die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} kann bei allen Liganden etwa der gleiche Wert erwartet werden, wenn als Substituenten Alkylgruppen fungieren, da diese nur einen geringen positiven induktiven Effekt ausüben, sterische Einflüsse bei diesem Teilschritt aber nicht ins Gewicht fallen (39)(vgl.Tab.6). Dagegen sollten die Substituenten mit negativem induktivem Effekt, also $-Cl$ und $-OH$, eine merkliche Vergrößerung des Wertes von k_{-1} bewirken, was im Fall des Chlormalonats auch beobachtet werden konnte (vgl.Tab.6). Die in Kap.6.2.1 vorgenommene Vereinfachung zur Bestimmung aller Geschwindigkeitskonstanten auch bei den Komplexen, deren kurze Relaxationszeiten nicht auswertbar sind, scheint daher bei allen Alkylsubstituenten, nicht dagegen bei Chlor und Hydroxy als Substituent zu einwandfreien Ergebnissen zu führen. Bei letzteren ist mit einem unter Umständen recht großem Fehler zu rechnen.

Keine der drei bisher betrachteten Geschwindigkeitskonstanten, k_1 , k_{-1} und k_2 , wird also durch Substitution der Malonsäure wesentlich verändert. Für die Unterschiede in der Stabilität der Komplexe (vgl.Tab.1) ist daher im wesentlichen nur die Geschwindigkeitskonstante k_{-2} verantwortlich. Dabei scheint es von grosser Bedeutung zu sein, ob nur eines oder ob beide H-Atome am mittelständigen

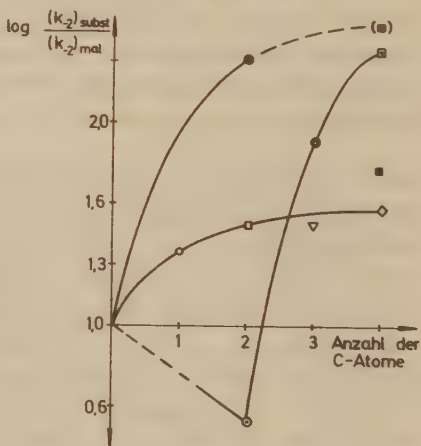


Abb.15

C-Atom der Malonsäure durch Alkylgruppen ersetzt sind. Um dies zu veranschaulichen, ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-2} substituierter Malonsäuren zur unsubstituierten Malonsäure als logarithmische Funktion der Zahl

zusätzlicher Kohlenstoffatome aufgetragen (Abb.15). Werden die Liganden in die drei Gruppen Monosubstituierte, Disubstituierte und Disubstituierte unter Bildung eines carbocyclischen Rings eingeteilt, zeigt sich folgendes (Symbole siehe S. 34/35):

- 1) Bei Monosubstitution steigt der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{-2} nur beim Ersatz von H durch CH_3 und C_2H_5 stark an. Längerkettige Alkylgruppen bewirken dagegen keine wesentliche Vergrößerung mehr.
- 2) Die Disubstitution durch zwei CH_3 -Gruppen bewirkt eine außerordentliche Vergrößerung der Konstanten k_{-2} . Analog der bei Monosubstitution gefundenen Kurve sollte daher für das Diäthylmalonat der auf der gestrichelt gezeichneten Kurve liegende Wert (eingeklammert) erwartet werden, gefunden wird aber ein wesentlich kleinerer Wert.
- 3) Bei Disubstitution unter Ausbildung eines carbocyclischen Rings wird eine ungewöhnlich große Abhängigkeit der Konstanten k_{-2} von der Ringgröße gefunden.

Diese teilweise unerwarteten Ergebnisse dürften darauf zurückzuführen sein, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{-2} durch mindestens vier zum Teil gegenläufige Effekte einflußt wird, und zwar können mit steigender Alkylsubstitution folgende Einflüsse wirksam werden:

- a) Wachsende Behinderung der freien Rotation des Chelatbildners im Ring, d.h. steigender Entropiegewinn bei der Öffnung des Chelats, d.h. größeres k_{-2}
- b) Sinkende Angriffsmöglichkeit für Wassermoleküle, d.h. kleineres k_{-2}
- c) Abnehmende DK, d.h. geringere Solvation des Zwitterions $^+\text{Ni-L}^-$, d.h. kleineres k_{-2}
- d) Verteilung der Aktivierungsenergie auf viele Schwingungen, d.h. Erniedrigung der Aktivierungsenergie (der Arrheniusschen!), d.h. größeres k_{-2}

Hierbei sind a und b Entropie-, c und d Energieeffekte.

Modellversuche zeigen nun, daß der Ersatz eines der beiden Wasserstoffatome durch Methyl die Bewegungsfreiheit des Chelatrings tatsächlich merklich beeinträchtigt. Wird statt der Methyl- die Äthylgruppe eingeführt, tritt eine zusätzliche sterische Behinderung auf, die aber bei weitem nicht mehr das Ausmaß der beim Übergang $H \rightarrow CH_3$ beobachteten Hinderung erreicht. Noch geringer ist die zusätzliche Behinderung beim Übergang $C_2H_5 \rightarrow C_3H_7$ usw. Selbst die von Benzyl bewirkte Beeinträchtigung der Bewegungsfreiheit dürfte nur geringfügig größer sein als die bereits durch Äthyl bewirkte. Sofern die Punkte b, c und d hier nicht übermäßig ins Gewicht fallen, kann daher für alle monoalkylsubstituierten Malonate die annähernd gleiche Öffnungsgeschwindigkeitskonstante erwartet werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Disubstituierten. Während nämlich der Ersatz beider Wasserstoffatome durch die Methylgruppe zu einer starken Behinderung gemäß Punkt a führt, dürften bereits beim Diäthylmalonat die Einflüsse der Punkte b und c den Einfluß des Punktes a mehr als kompensieren, da wegen der starken gegenseitigen Abstoßung der Äthylgruppen sich diese klammerförmig um den Chelating herumlagern und dadurch eine sehr starke Abschirmung der Carboxyl-Nickelbindung gegen den Angriff der Wassermoleküle bewirken. Außerdem wird wegen der starken Verengerung der mikroskopischen DK (38) der Übergangszustand (vgl. S.56/57) weniger begünstigt sein als beim Dimethylmalonat.

Um zu beweisen, daß nicht die Zahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten sondern in erster Linie deren räumliche Anordnung für die Kinetik der Chelatöffnung verantwortlich ist, wurden die beiden Alkylgruppen des Diäthylmalonats unter Ausbildung eines carbocyclischen Fünfrings "zurückgebogen" (Abb.16). Die resultierende Säure, die Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure, sollte sich bei der Chelatöffnung sterisch vollkommen analog der Dimethylmalonsäure verhalten, und - sofern vorwiegend sterische Einflüsse die

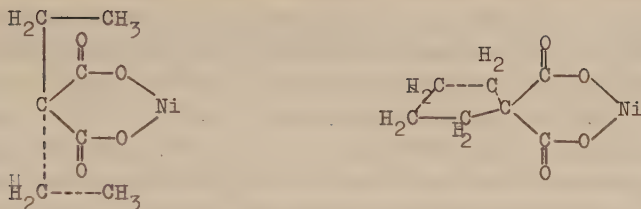


Abb. 16

Kinetik der Chelatöffnung bestimmen - zu vergleichbaren Öffnungsgeschwindigkeiten führen. Wie Abb. 15 zeigt, ist dies tatsächlich der Fall.

Eine Verkleinerung des carbocyclischen Rings ist mit einem Anwachsen der Ringspannung und einer entsprechenden Aufweitung des Bindungswinkels zwischen den beiden Carboxylgruppen verbunden (40). Beim Nickel-1.1-dicarboxylat des Cyclopropanrings führt dies vermutlich zur Ausbildung eines näherungsweise ebenen Sechsrings, der durch π -Rückbindung und vielleicht sogar durch ein gewisses Maß an Mesomerie stabilisiert wird, da alle Sauerstoffatome der beiden Carboxylgruppen in einer Ebene liegen (Abb. 17). Die Akti-

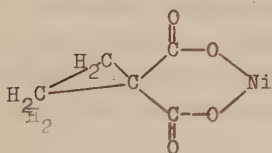


Abb. 17

vierungsenergie für die Öffnung des Chelats sollte hier erheblich größer sein als bei den anderen "Malonaten". Andererseits ist aber mit einer stark positiven Aktivierungsentropie zu rechnen, da der ebene

Ring einen wesentlich höheren Ordnungszustand darstellt als die offene Form des Komplexes. Beide Effekte, die die Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_{-2} gegensinnig beeinflussen werden tatsächlich beobachtet (vgl. Tab. 9). Da jedoch hier der Einfluß der Aktivierungsenergie den der Aktivierungsentropie überwiegt, resultiert eine im Vergleich zum Malonat größere freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und damit ein kleinerer Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{-2} .

Anschaulich kann dieses Ergebnis damit erklärt werden, daß sich die eine der beiden gebundenen Carboxylgruppen nur unter großem Energieaufwand weit genug vom Nickelion entfernen kann, um einem Wassermolekül den Eintritt in die Koordinationssphäre des Nickelions zu ermöglichen. Pearson argumentiert zwar, daß dann auch für den Ringschluß eine entsprechende Verdrehung und Dehnung der Bindungswinkel und damit eine entsprechend hohe Aktivierungsenergie notwendig wäre (41), doch braucht dies nicht zuzutreffen, wenn sich die offene Form des Komplexes und das Chelat energetisch merklich voneinander unterscheiden. So beträgt beim Nickel-1.1-cyclopropandicarboxylat aufgrund der hier vorgenommenen kinetischen Messungen die Reaktionsenthalpie für den Ringschluß -7.5 kcal während sie beim Nickelmalonat nur bei -2.6 kcal liegt. Da nun die Reaktionsenthalpie für die Bildung der offenen Form des Komplexes bei beiden Komplexen etwa gleich groß ist, sollte die Gleichgewichtskonstante des Nickelcyclopropan-1.1-dicarboxylats wesentlich stärker temperaturabhängig sein als die des Nickelmalonats. Diesbezügliche Messungen konnten jedoch noch nicht genügend genau durchgeführt werden.

In geringem Ausmaß scheint eine ähnliche Winkeldeformation auch beim Nickelcyclobutan-1.1-dicarboxylat aufzutreten und die geringere Öffnungsgeschwindigkeit gegenüber dem Nickelcyclopentan-1.1-dicarboxylat zu bewirken, doch wird hier der Effekt naturgemäß nicht so groß sein wie beim Dreiring.

Wenn also die Öffnungsgeschwindigkeitskonstante k_{-2} immer primär durch die räumliche Anordnung der Substituenten gegeben ist, sollte der Ersatz eines der beiden Wasserstoffatome des Malonations durch Chlor oder Hydroxyl zu Konstanten führen, die mit denen der monalkylsubstituierten Malonsäuren vergleichbar sind. Obwohl die Genauigkeit der in Tab.8 angegebenen Konstanten bei diesen Liganden ziemlich stark eingeschränkt ist (vgl.Kap.6.2.1), trifft dies für das Chlormalonat tatsächlich zu. Beim Hydroxymalonat

ist der Wert für k_{-2} dagegen wesentlich niedriger. Dies kann auf die Ausbildung einer weiteren koordinativen Bindung, auf einen anderen Bindungstyp oder auf einen anderen Mechanismus zurückgeführt werden (25). So ist es prinzipiell durchaus denkbar, daß eine der beiden Carboxylgruppen überhaupt nicht an das Nickelion gebunden wird, da sich - ähnlich wie beim Nickelsalz der Milchsäure - ein stabiler Fünfring bilden kann (Abb.18).

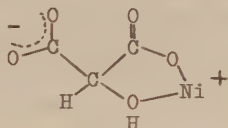


Abb.18

Der größere k_{-2} -Wert des Dihydroxymalonats wäre dann allerdings nicht auf sterische, sondern auf induktive Einflüsse zurückzuführen.

7.2 Chelatbildung bei den Nickelkomplexen substituierter Bernsteinsäuren

Die Konstanten $K_0 k_1$ der Tab.3 sind ganz allgemein um etwa den Faktor 2 kleiner als die Konstanten der Tab.6 und 8. Während diese mangelhafte Übereinstimmung beim Fumarat auf einen kleineren K_0 -Wert zurückgeführt werden kann, läßt sie sich bei einigen anderen Komplexen nur damit erklären, daß ein Teil der in Tab.2 angegebenen Relaxationszeiten in Wirklichkeit aus zwei Relaxationszeiten zusammengesetzt ist, die aber so nahe beieinander liegen, daß sie nicht mehr einzeln bestimmt werden können (vgl.Kap.8.3). In sehr grober Näherung können jedoch auch in diesem extrem ungünstigen Fall ungefähre Konstanten nach Mechanismus 1 abgeschätzt werden, wenn jeweils gemäß Gleichung 4.4 die verdoppelten reziproken Relaxationszeiten gegen c aufgetragen werden. Die dann resultierenden $K_0 k_1$ -Werte stimmen etwa mit denen der Malonate überein. Mit Hilfe der Beziehung Gl.4.6 in Form der Gleichung 7.4,

$$(\tau_1^{-1})_0 + (\tau_2^{-1})_0 \cong 2a_0 \cong k_{-1} + k_2 + k_{-2} \quad 7.4$$

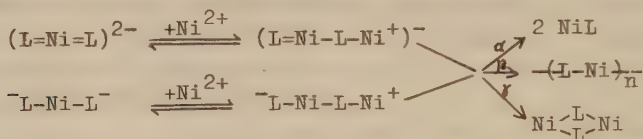
der Beziehung Gl.6.3 und der Tatsache, daß die Konstante k_2 bei den Succinaten kaum größer sein kann als bei den Malonaten kann auch der Wert der Konstanten k_{-2} und damit die Chelatbildungskonstante K_2 abgeschätzt werden.

7.3 Bildung höherer Komplexe

Die Kinetik der Bildung höherer Komplexe kann aufgrund des ziemlich spärlichen Untersuchungsmaterials im Rahmen dieser Arbeit noch nicht quantitativ diskutiert werden. Qualitativ läßt sich jedoch folgendes feststellen:

Für den Komplex NiL_2 sind zwei Grenzstrukturen denkbar,
a) die zweifach geschlossene Form $[\text{L}=\text{Ni}=\text{L}]^{2-}$ und
b) die zweifach offene Form $^-\text{L}-\text{Ni}-\text{L}^-$.

Diese beiden Formen können unter Umständen mit einem weiteren Nickelion unter Bildung folgender Produkte reagieren:



Die Reaktion α , die in Kap.3 mit IV bezeichnet wurde, scheint die wahrscheinlichste zu sein, doch lassen sich auch die Reaktionen β und γ nicht völlig ausschließen, da in Lösungen hoher Konzentration nach mehreren Wochen oder Monaten ein Niederschlag ausfällt, der sich in Wasser nicht mehr löst. Hydrolyseeinflüsse scheinen dabei weiter keine Rolle zu spielen, da der p_H -Wert der Lösungen unverändert bleibt.

Es ist nun denkbar, daß das Ion NiL_2 nur dann in verhältnismäßig großer Konzentration vorliegen kann, wenn es als Chelat stabilisiert wird, wenn also vorwiegend die Grenzstruktur a zutrifft. Wie die in Tab.8 angegebenen Konstanten zeigen, scheint dies in erster Linie beim Cyclopropan-1.1-dicarboxylat und in geringerem Maß auch beim unsubstituiertem Malonat der Fall zu sein. Dagegen dürften die höheren Komplexe substituierter Malonsäuren - sofern sie überhaupt existieren - eher in Form offenkettiger dimerer, cyclischer oder polymerer Komplexe vorliegen. Ob dann aber die Bildung dieser Spezies über das Ion NiL_2 oder über eine direkte Dimerisierung nach Mechanismus 5 abläuft, kann

hier noch nicht entschieden werden. Außerdem ist es nicht möglich, das gelegentliche Auftreten sehr langer Relaxationszeiten (vgl. Tab. 5) befriedigend zu interpretieren. So kann die sehr lange Relaxationszeit beim Nickeldihydroxymalonat unter Umständen auch auf die Hydratisierung der Mesoxalsäure zurückgeführt werden (42), da die Dihydroxymalonsäure mit dem Mesoxalsäurehydrat identisch ist, in wäßriger Lösung also ein Gleichgewicht zwischen der Keto- und der Dihydroxyform existieren sollte. Diesbezügliche Untersuchungen wurden jedoch nicht vorgenommen, da sie mit der Drucksprungapparatur nur unter großen Schwierigkeiten durchzuführen sind.

8. Experimentelles

8.1 Beschreibung der Apparatur

Die Drucksprungapparatur wurde nach dem von Strehlow und Becker (10) entwickeltem Prinzip in einer etwas modifizierten Anordnung aufgebaut. Der Drucksprung wird durch das Bersten einer unter Druck stehenden Membran erzeugt. Als Meßgröße dient der Widerstand des Systems, der mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen wird. Dies gibt die Möglichkeit, als Vergleichswiderstand ein ähnliches System ohne chemische Relaxation im gleichen Autoklaven zu benutzen.

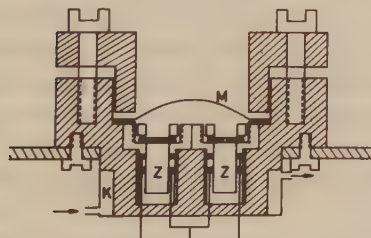


Abb. 19 M = Messingmembran
Z = Elektrolytzellen
K = Kühlmantel

Abb. 19 zeigt eine Seitenansicht des Autoklaven. In die aus PVC bestehenden Leitfähigkeitszellen sind Ringelektroden aus V4A-Stahl eingeklebt. Nach dem Füllen mit den entsprechenden Elektrolytlösungen werden die Zellen mit etwa 1 mm starken Gummimembranen luftblasenfrei

verschlossen und eine 0.1 mm dicke Messingmembran darübergespannt. Durch eine kleine Öffnung einströmende Preßluft reißt die Membran bei etwa 20 atü ab.

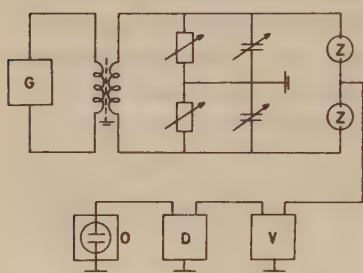


Abb. 20 G = Sender, Z = Zelle
V = Verstärker
D = Demodulator
O = Oszillograph

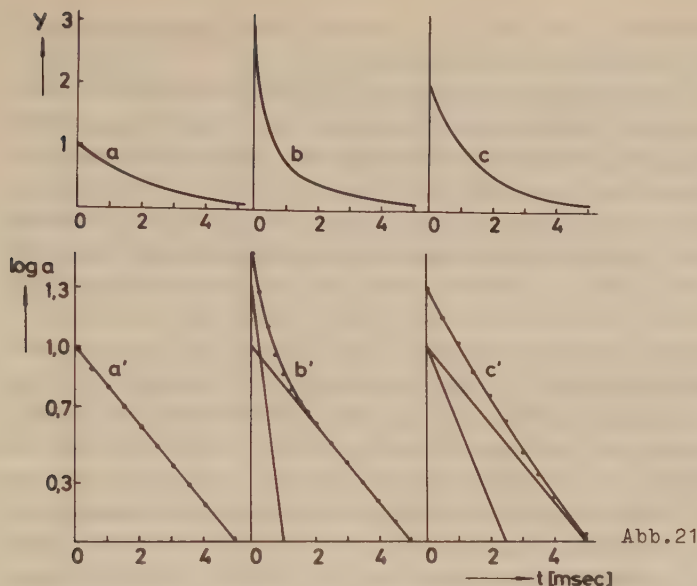
Abb. 20 zeigt die Anordnung der Meßbrücke. Als Wechselstromquelle dient ein 300 kHz Sender. Die zeitliche Widerstands- bzw. Spannungsänderung kann nach dem Verstärken und Demodulieren auf einem Oszillographen beobachtet werden.

8.2 Herstellung der Lösungen

Die Säuren wurden durch Titration mit KOH in ihre Kaliumsalze überführt und diese in 0.1 M Lösung auf einen mit Nickel beladenen stark sauren Kationenaustauscher (Merck) gegeben. Wie komplexometrische Analysen ergaben, bildet sich dabei innerhalb der Fehlergrenzen das reine Nickelsalz, wenn die Säule lang (60 cm) und die Durchlaufgeschwindigkeit gering (2 ml/min) ist und wenn nur 10 bis maximal 20% der Austauscherkapazität ausgenutzt wird. Die so hergestellten Lösungen sind zwei bis zehn Wochen haltbar. Später fällt zum Teil ein vermutlich polymerer Niederschlag aus (vgl. Kap. 7.3), der jedoch auf die Kinetik der Komplexbildung keinen Einfluß haben dürfte, da innerhalb dieser Zeitspanne Leitfähigkeit, p_H -Wert und Relaxationszeiten unverändert bleiben.

8.3 Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven

Bei der halblogarithmischen Auftragung der Relaxationszeiten resultiert normalerweise eine Gerade, wenn die



Meßkurve durch eine einzige e-Funktion dargestellt wird (Abb.21a). Wird die Relaxationskurve dagegen additiv durch die beiden e-Funktionen $y_1 = a_1 \cdot e^{-t/\tau_1}$ und $y_2 = a_2 \cdot e^{-t/\tau_2}$ gebildet, so ergeben sich bei der halblogarithmischen Auftragung mehr oder weniger starke Abweichungen von einer Geraden. In günstigen Fällen ($\tau_1 \ll \tau_2$) kann durch eine abermalige halblogarithmische Auftragung auch die zweite Relaxationszeit einfach ermittelt werden (Abb.21b). Sind die beiden Relaxationszeiten jedoch nur wenig voneinander verschieden, so resultiert bei der halblogarithmischen Auftragung eine Kurve (c'), die von einer Geraden nur so wenig abweicht, daß innerhalb der Meßgenauigkeit nicht entschieden werden kann, ob nur eine oder ob zwei Relaxationszeiten vorliegen (Abb.21c). Es zeigte sich anhand einer Anzahl theoretischer Relaxationskurven, daß eine "Trennung" der beiden Relaxationszeiten nur dann möglich ist, wenn sie sich um mehr als den Faktor drei unterscheiden.

Eine genaue Bestimmung der Relaxationszeiten für derartige

Verhältnisse ($10\tau_1 > \tau_2 > 3\tau_1$) setzt jedoch voraus, daß zunächst das Amplitudenverhältnis a_2/a_1 bei $t = 0$ bestimmt wird. Es wurde daher jede Relaxationskurve unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Platzdruck usw.) mit bis zu fünf verschiedenen Ablenkgeschwindigkeiten des Oszillographen aufgenommen (Abb.22). Die halblogarithmische Auftragung der Kurve a von dem Punkt ab, an dem die kurze Relaxationszeit bereits weitgehend abgeklungen ist, gibt zunächst nur den Wert der langen Relaxationszeit und bei Extrapolation zum Anfang der Meßkurve auch noch den Wert von a_2 . Die kurze Relaxationszeit kann dann mit Hilfe einer bei höherer Ablenkgeschwindigkeit aufgenommenen Kurve (b) gewonnen werden, indem die jeweils vorliegende Gesamtamplitude $y_1 + y_2$ der Kurve a entnommen wird und nach der halblogarithmischen Auftragung an die resultierende Kurve b' die Gerade a' angelegt wird. Erneute halblogarithmische Auftragung gibt dann eine zweite Gerade (b''), aus der die kurze Relaxationszeit abgelesen werden kann. Die Größe des Fehlers wird dabei in erster Linie durch das Verhältnis von Meßsignal zu Rauschen bestimmt.

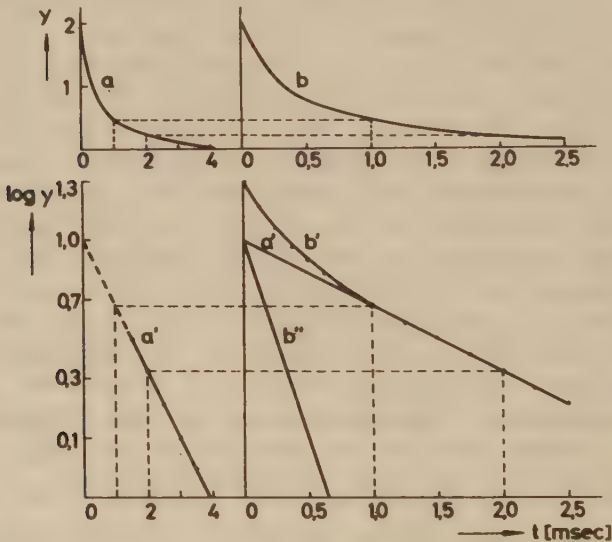


Abb.22

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe einer Druck-sprungsapparatur die Kinetik der Chelatbildung am Beispiel der Nickelkomplexe aliphatischer Dicarbonsäuren untersucht. Als besonders geeignet erwiesen sich hierfür die Nickelsalze substituierter Malonsäuren, da bei diesen Komplexen alle Geschwindigkeitskonstanten der zum Chelat führenden Reaktionen bestimmt werden konnten.

Es zeigte sich, daß drei dieser vier Geschwindigkeitskonstanten, und zwar die Geschwindigkeitskonstanten für den Ligandenein- und austritt und die Geschwindigkeitskonstante für den Ringschluß zum Chelat, weitgehend unabhängig von der Art des Substituenten sind, zumindest dann, wenn als Substituenten Alkylgruppen fungieren. Dagegen wird die Geschwindigkeitskonstante für die Öffnung des Chelats sehr stark durch die Art des Substituenten beeinflusst. Anhand vieler Liganden, besonders durch Vergleich der Anionen der Dimethylmalonsäure, der Diäthylmalonsäure und der Cyclopentan-1.1-dicarbonsäure, konnte gezeigt werden, daß dafür in erster Linie sterische Einflüsse verantwortlich sind. Induktive Einflüsse sind demgegenüber meist vernachlässigbar klein.

Im Gegensatz zu früheren Anschauungen (41) ist also, zumindest bei Chelaten des hier untersuchten Typs, eine hohe Chelatstabilität nicht auf einen hohen Wert der Geschwindigkeitskonstanten für den Ringschluß, sondern auf einen durch sterische Einflüsse bedingten niedrigen Wert der Öffnungsgeschwindigkeitskonstanten des Chelats zurückzuführen. Durch Bestimmung der Aktivierungsentropien der einzelnen Teilschritte der Chelatbildung -und Öffnung konnte dieses Ergebnis in vollem Umfang bestätigt werden.

Literaturverzeichnis

- (1) M. Eigen und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66, 93 und 107 (1962)
- (2) L. De Maeyer und K. Kustin, Ann. Rev. Phys. Chem., 14, 5 (1963)
- (3) G. Melson und R. Wilkins, J. Chem. Soc., 4208 (1962)
- (4) R. Hamm et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 4469 (1958)
- (5) G. Hammes und J. Steinfeld, J. Am. Chem. Soc., 84, 4639 (1962)
- (6) G. Nancollas und N. Sutin, Inorg. Chem., 3, 360 (1964)
- (7) P. Cavasino, J. physic. Chem. 69, 4380 (1965)
- (8) "Stability Constants", The Chemical Society, London, Special Publication No. 17 (1964)
- (9) A. Martell und M. Calvin, "Die Chemie der Metall-chelatverbindungen", Verlag Chemie, (1958)
- (10) H. Strehlow und M. Becker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, 457 (1959)
- (11) J. Swift und R. Connick, J. chem. Physics 37, 307 (1962)
- (12) M. Eigen und L. De Maeyer in Technique of Organic Chemistry VIII/II, Interscience Publ. New York, London 1963. Herausgeber A. Weissberger
- (13) G. Czerlinski und M. Eigen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, 652 (1959)
- (14) K. Bergmann, M. Eigen und L. De Maeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67, 819 (1963)
- (15) G. Castellan, Ber. Bunsenges. physik. Chemie 67, 899 (1963)
- (16) R. Fuoss, J. Am. chem. Soc. 80, 5059 (1958)
- (17) G. Köhler und H. Wendt, Ber. Bunsenges. physik. Chemie, 70, 674 (1966)
- (18) G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. chim. Acta 30, 1798 (1947)
- (19) U. Nickel, Diplomarbeit, U. Erlangen (1966)
- (20) F. Beuschel, Zulassungsarbeit, U. Erlangen (1968)
- (21) E. Hückel, Phys. Z. 26, 93 (1925)
- (22) C. Davies, J. chem. Soc. (London), 2093 (1938)
- (23) V. Nair und G. Nancollas, J. Chem. Soc., 4367 (1961)
- (24) H. Hoffmann, Ber. Bunsenges. phys. Chemie 73, im Druck
- (25) H. Hoffmann und U. Nickel, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72, 1096 (1968)

- (26) L. Hammet, J. Am. Chem. Soc. 59, 96 (1937)
Trans. Faraday Soc. 34, 156 (1938)
- (27) R. Taft jr. und H. Evans, J. Chem. Physics 27,
1427 (1957)
- (28) E. Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen
Chemie", Verlag Chemie (1962), S. 214 ff
- (29) U. Nickel, H. Hoffmann und W. Jaenicke, Ber. Bunsen-
ges. phys. Chem. 72, 526 (1968)
- (30) M. Miles, E. Eyring, W. Epstein und R. Ostlund,
J. Phys. Chem. 69, 467 (1965)
- (31) H. Hoffmann und J. Stuehr, J. Phys. Chem. 1966, 70,
955
- (32) J. Bear und Ching-Tung Lin, J. Phys. Chem. 72,
2026 (1968)
- (33) K. Kustin, R. Pasternack und E. Weinstock, J. Am.
Chem. Soc. 88, 4610 (1966)
- (34) A. Kowalak, K. Kustin, R. Pasternack und S. Petrucci,
J. Am. Chem. Soc. 89, 3126 (1967)
- (35) Z. Luz und S. Meiboom, J. Chem. Phys., 40, 1058 (1964)
- (36) J. Fast, "Entropie", Philips Technische Bibliothek
(1960)
- (37) J. Prue, J. Chem. Education 46, 12 (1969)
- (38) H. Staab, "Einführung in die theoretische organische
Chemie", 4. Auflage, Verlag Chemie (1964), S. 608
- (39) F. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie",
Verlag Chemie (1967), S. 154 ff
- (40) E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960)
- (41) F. Basolo und R. Pearson, "Mechanisms of Inorganic
Reactions", 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc.
(1967), S. 223 ff
- (42) H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys.
Chem. 66, 392 (1962)

Lebenslauf

Am 29. 8. 1941 wurde ich, Ulrich Nickel, als Sohn des Mittelschullehrers Walter Nickel und seiner Ehefrau, der Technischen Lehrerin, Ursula in Breslau geboren. Von 1947 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Ansbach (Mittelfranken) und anschließend das Deutsche Gymnasium in Schwabach (b. Nürnberg), wo ich im Sommer 1960 das Abitur ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich an der Universität Erlangen mit dem Studium der Chemie und erhielt dort im Sommer 1966 das Diplom. Meine Diplomarbeit "Untersuchung der Kinetik der Komplexbildung beim Nickelmalonat mit einer Drucksprunghapparat" führte ich am Institut für Physikalische Chemie bei Professor Dr. W. Jaenicke aus. Seit Januar 1967 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angestellt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
